



**Ana Rita Mileu Mota Nabais**

Licenciada em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

## **Preparação e caracterização de membranas de matriz mista para separação de CO<sub>2</sub>**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia  
Química e Bioquímica

Orientador: Doutora Luísa Alexandra Graça Neves,  
Investigadora auxiliar, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio

Arguente: Doutora Carla Isabel Lopes Daniel

Vogal: Doutora Luísa Alexandra Graça Neves



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Outubro 2016**



**Ana Rita Mileu Mota Nabais**

Licenciada em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

**Preparação e caracterização de membranas  
de matriz mista para separação de CO<sub>2</sub>**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia  
Química e Bioquímica

Orientador: Doutora Luísa Alexandra Graça Neves,  
Investigadora auxiliar, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio

Arguente: Doutora Carla Isabel Lopes Daniel

Vogal: Doutora Luísa Alexandra Graça Neves



# **Preparação e caracterização de membranas de matriz mista para separação de CO<sub>2</sub>**

“Copyright”

Eu, Ana Rita Mileu Mota Nabais, declaro que a Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## Agradecimentos

Chegado o final desta etapa, agradeço a todas as pessoas que, de alguma forma, fizeram parte deste percurso ao longo dos últimos 5 anos e que contribuíram para a minha formação académica e pessoal.

Um especial agradecimento à Doutora Luísa Neves, pela partilha de conhecimentos e amizade, pela generosidade, disponibilidade e motivação ao longo destes meses. Para além de orientadora, considero-a uma amiga que em muito contribuiu para a realização desta etapa com sucesso.

Ao Doutor Vítor Alves, do Instituto Superior de Agronomia, pela simpatia e disponibilidade na realização dos testes e para esclarecimento de dúvidas que foram surgindo.

À Doutora Isabel Nogueira, do Instituto Superior Técnico, pelo entusiasmo e disponibilidade na realização dos testes e no esclarecimento de dúvidas e sugestões ao longo dos mesmos.

À Cláudia Pereira, pela disponibilização dos novos MOFs e líquidos iónicos e pelo acompanhamento e ajuda na síntese dos MOFs.

À Carla Martins e Rita Ferreira, por se mostrarem sempre disponíveis para ajudar a resolver problemas e a esclarecer dúvidas que foram surgindo e por todas as sugestões dadas para que o trabalho corresse da melhor forma possível.

Aos meus colegas e amigos Liliana Beatriz, João Valentim, José Malta e André Portela por todo o companheirismo, ajuda e amizade ao longo destes meses.

À minha família e amigos, principalmente aos meus pais e irmão, e ao meu namorado, que ao longo destes meses tiveram uma paciência interminável para o meu entusiasmo e para as minhas “aulas” e que foram um apoio incondicional ao longo deste ciclo que agora termina.

A todos, sem exceção, um enorme obrigado.





*A todos os que contribuíram para a conclusão deste ciclo.*



## Resumo

O trabalho desenvolvido nesta tese teve como objetivo a preparação e caracterização de novas membranas com redes metal-orgânico (*metal-organic frameworks* - MOFs) e líquidos iônicos, para aplicação em processos de captura de CO<sub>2</sub>.

Foram preparados dois grupos distintos de membranas. O primeiro grupo correspondeu a membranas de Matrimid®5218 com diferentes concentrações do MOF Fe(BTC) (5%, 10%, 20% e 30% p/p). O segundo grupo consistiu em membranas de Matrimid®5218 com 2% de MOF (Zn-MOF-5 e Mg-MOF-74) e Matrimid®5218 com 2% destes MOFs com líquido iônico incorporado (TMGA e [C<sub>2</sub>mim][C(CN)<sub>3</sub>]).

As membranas foram caracterizadas recorrendo a diferentes técnicas: microscopia eletrónica de varrimento (SEM) para avaliar a morfologia das membranas e a distribuição do MOF no polímero Matrimid®5218; ensaios de perfuração para determinação das propriedades mecânicas das membranas; medição dos ângulos de contacto para determinar a hidrofiliicidade das membranas; termogravimetria para avaliar a estabilidade térmica e, finalmente, ensaios de permeação gasosa para N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, a 30 °C.

Dos resultados obtidos verificou-se que todas as membranas preparadas são densas e que existe uma boa interação entre o polímero, os MOFs e líquidos iônicos. Verificou-se ainda que a adição de MOFs à matriz polimérica torna as membranas menos resistentes, mas que a adição de líquido iônico lhes confere flexibilidade. A análise aos ângulos de contacto revelou que a adição de Fe(BTC) torna as membranas hidrofóbicas, ao contrário do que se verificou para as membranas com MOF-5, MOF-74 e LI@MOF incorporado. A análise da termogravimetria revelou que a incorporação de MOF diminui a temperatura de degradação e aumenta a perda de massa das membranas, mas a adição de líquido iônico [C<sub>2</sub>mim][C(CN)<sub>3</sub>] pode tornar-se vantajosa. Os valores obtidos na permeação gasosa indicaram um aumento na permeabilidade das membranas com Fe(BTC), especialmente para a membrana com 30% Fe(BTC) e MOF-5 com TMGA.

**Palavras-Chave:** Captura de CO<sub>2</sub>, Matrimid®5218, Redes metal-orgânico, Líquidos Iônicos, Membranas de Matriz Mista.



## Abstract

The work developed in this thesis aimed the preparation and characterization of new membranes with metal organic frameworks (MOFs) and ionic liquids for application in CO<sub>2</sub> capture.

Two separate groups of membranes were prepared. In the first group mixed matrix membranes were prepared using a polymeric material Matrimid®5218 with different concentrations of MOF Fe(BTC) (5%, 10%, 20% and 30% (w/w)). In the second group, membranes were prepared using the same polymer and 2% MOF (MOF-74 and MOF-5) and 2% MOF (MOF-74 and MOF-5) with the ionic liquids [C<sub>2</sub>mim][C(CN)<sub>3</sub>] and TMGA.

The membranes were characterized using different techniques: scanning electron microscopy (SEM) in order to evaluate the morphology and distribution of MOF inside the polymer; determination of the mechanical properties; evaluation of hydrophilicity by measuring the contact angle; thermogravimetric analysis (TGA) to evaluate the thermal stability of the membranes and CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> permeation tests at 30° C.

From the experimental results obtained it was found that all the membranes prepared were dense and there is a good interaction between the polymer, MOFs and ionic liquids. The Fe(BTC) concentration increase has a negative effect on the mechanical properties of the membranes making them less resistant and less flexible. On the other hand, the addition of ionic liquid makes the membranes more flexible. It was found that MMMs containing Fe(BTC) are hydrophobic, unlike the membranes with MOF-74, MOF-5 and LI@MOF that are hydrophilic. Thermogravimetric analysis showed that the incorporation of MOF decreases the degradation temperature of the membranes and increases the weight loss; however the addition of [C<sub>2</sub>mim][C(CN)<sub>3</sub>] may become an advantage. The results obtained for gas permeation indicate an increase in membrane permeability for all the membranes containing Fe(BTC), especially for 30% of MOF concentration and for MOF-5+TMGA.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> capture, Matrimid®5218, Metal-Organic Frameworks, Ionic Liquids, Mixed matrix membranes.



## Índice Geral

1.	Introdução .....	1
2.	Materiais e Métodos .....	11
2.1.	Materiais .....	11
2.2.	Métodos .....	13
2.2.1.	Síntese do Zn-MOF-5 e incorporação de Líquido iónico .....	13
2.2.2.	Preparação das membranas .....	14
2.2.3.	Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) .....	15
2.2.3.	Propriedades Mecânicas .....	15
2.2.4.	Ângulos de Contacto .....	17
2.2.5.	Termogravimetria (TGA) .....	17
2.2.6.	Permeação Gasosa .....	18
3.	Resultados e Discussão .....	21
3.1.	Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) .....	21
3.2.	Propriedades Mecânicas .....	26
3.3.	Ângulos de Contacto .....	29
3.4.	Termogravimetria (TGA) .....	31
3.5.	Permeação Gasosa .....	35
4.	Conclusão .....	41
5.	Trabalho Futuro .....	43
6.	Referências .....	45
7.	Anexos .....	A
	Anexo I – SEM .....	C
	Anexo II – Propriedades Mecânicas .....	G
	Anexo III – Permeação gasosa .....	I





## Índice de Figuras

Figura 1.1. Esquema dos processos de captura de CO <sub>2</sub> : Pós-Combustão, Pré-Combustão e Oxi-Combustão. (Adaptado) <sup>66</sup> .....	2
Figura 1.2. Limite de Robeson para a separação CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> . <sup>22</sup> .....	7
Figura 1.3. Representação esquemática da relação entre seletividade e permeabilidade dos limites de Robeson de 1991 e 2008. <sup>23</sup> .....	7
Figura 2.1. Estrutura do polímero Matrimid®5218 <sup>19</sup> .....	11
Figura 2.2. Representação estrutural dos MOFs a) Fe(BTC) <sup>67</sup> , b) MOF-74 <sup>68</sup> e c) MOF-5 <sup>69</sup> . ....	12
Figura 2.3. Representação esquemática da instalação de permeação gasosa (1-Compartimento da alimentação; 2-Compartimento do permeado; 3-Purga; 4-Purga; 5-Banho de água; 6-Indicadores de pressão (IP); 7-Controlador de temperatura (CT); 8-Gás de alimentação). <sup>64</sup> .....	18
Figura 3.1. (a) Imagem SEM da superfície (x10.000) e (b) da secção de corte da membrana Matrimid®5218 (x500) .....	21
Figura 3.2. Imagens SEM da superfície e do respetivo corte das membranas com 5%, 10%, 20% e 30% de Fe(BTC)/Matrimid®5218, para uma ampliação de x10.000 e x500, respetivamente. ....	22
Figura 3.3. Imagens SEM da superfície e do respetivo corte das membranas de Matrimid®5218+2%MOF-74 e Matrimid®5218+2%MOF-74-LI, para uma ampliação de x10.000 e x500, respetivamente. ....	23
Figura 3.4. Imagens SEM da superfície e do respetivo corte das membranas de Matrimid®5218+2%MOF-5 e Matrimid®5218+2%MOF-5-LI, para uma ampliação de x10.000 e x500, respetivamente. ....	24
Figura 3.5. Ângulos de contacto para as membranas Fe(BTC)/Matrimid®5218 .....	29
Figura 3.6. Ângulos de Contacto para as membranas Matrimid+2%MOF-74, Matrimid+2%MOF-74-TMGA, Matrimid+2%MOF-74-[C <sub>2</sub> mim][C(CN) <sub>3</sub> ], Matrimid+2%MOF-5, Matrimid+2%MOF-5-[C <sub>2</sub> mim][C(CN) <sub>3</sub> ], Matrimid+2%MOF-5-TMGA .....	29
Figura 3.7. Percentagem de peso perdido em função da temperatura, para as membranas Matrimid®5218 e Matrimid®5218 + %Fe(BTC) .....	31
Figura 3.8. Percentagem de peso perdido em função da temperatura, para as membranas Matrimid®5218, Matrimid®5218 + 2%MOF-74 e Matrimid®5218 + 2%MOF-74-LI.....	32
Figura 3.9. Percentagem de peso perdido em função da temperatura, para as membranas Matrimid®5218, Matrimid®5218 + 2%MOF-5 e Matrimid®5218 + 2%MOF-5-LI .....	32
Figura 3.10. Resultados da permeabilidade das membranas de Fe(BTC)/Matrimid®5218 para N <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> , a 30° C.....	35
Figura 3.11. Resultados da permeabilidade das membranas de MOF/Matrimid®5218 e LI@MOF/Matrimid®5218 para N <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> , a 30° C.....	36
Figura 3.12. Gráfico de Robeson upper bound para as membranas Matrimid®5218 + %Fe(BTC) .....	38
Figura 3.13. Gráfico de Robeson upper bound para as membranas Matrimid®5218 + 2% LI@MOF ..	39

Figura 7.1. Imagens SEM da superfície e do respectivo corte da membrana de Matrimid®5218, para uma ampliação de x30.000 e x1.000, respetivamente. ....	C
Figura 7.2. Imagens SEM da superfície e do respectivo corte das membranas com 5%, 10%, 20% e 30% de Fe(BTC)/Matrimid®5218, para uma ampliação de x30.000 e x1.000, respetivamente. ....	D
Figura 7.3. Imagens SEM da superfície e do respectivo corte das membranas de Matrimid®5218+2%MOF-74 e Matrimid®5218+2%MOF-74-LI, para uma ampliação de x30.000 e x1.000. ....	E
Figura 7.4. Imagens SEM da superfície e do respectivo corte das membranas de Matrimid®5218+2%MOF-5 e Matrimid®5218+2%MOF-5-LI, para uma ampliação de x30.000 e x1.000 .....F	F
Figura 7.5. Representação gráfica dos valores obtidos nos ensaios de perfuração para a membrana Matrimid®5218 + 30% Fe(BTC). ....	G
Figura 7.6. Representação gráfica dos valores obtidos nos ensaios de perfuração: a) Matrimid®5218 + 2%MOF-5-[C <sub>2</sub> mim][C(CN) <sub>3</sub> ]; b) Matrimid®5218 + 2%MOF-74-TMGA. ....	H
Figura 7.7. Evolução da pressão entre os compartimentos de alimentação e permeado, ao longo do tempo, da membrana de Matrimid®5218 com 2%MOF-74, para CO <sub>2</sub> . ....	I
Figura 7.8. Permeabilidade da membrana Matrimid®5218 + 2%MOF-74 ao CO <sub>2</sub> .....	I

## Índice de Tabelas

Tabela 1.1. Resultados obtidos para MMMs constituídas por diferentes polímeros e MOFs. ....	9
Tabela 2.1. Propriedades químicas e físicas dos MOFs Fe(BTC), Mg-MOF-74 e Zn-MOF-5. ....	11
Tabela 2.2. Propriedades dos líquidos iônicos [C <sub>2</sub> mim][C(CN) <sub>3</sub> ] e TMGA. ....	13
Tabela 3.1. Resultados dos ensaios de perfuração para as membranas Fe(BTC)/Matrimid®5218: Espessura média, tensão de rutura e alongamento .....	26
Tabela 3.2. Resultados dos ensaios de perfuração para as membranas MOF/Matrimid®5218 e MOF+LI/Matrimid®5218: Espessura média, tensão de rutura e alongamento. ....	27
Tabela 3.3. Resultados da seletividade das membranas de Fe(BTC)/Matrimid®5218 e MOF/Matrimid®5218 e LI@MOF/Matrimid®5218 para N <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> , a 30 °C .....	36
Tabela 7.1. Valores teóricos para a determinação da reta de Robeson.....	J



## Lista de Abreviaturas

Abreviatura	Significado
<b>BTC</b>	1,3,5-benzenetricarboxylate
<b>CCS</b>	Captura e Armazenamento de Carbono
<b>FEG</b>	Tungsten Field Emission
<b>IGCC</b>	Gaseificação Integrada de Ciclo Combinado
<b>IPCC</b>	Painel Intergovernamental para as Alterações Climáticas
<b>LI</b>	Líquido Iônico
<b>MMM</b>	Membrana de Matriz Mista
<b>MOF</b>	Metal-Organic Framework
<b>PSA</b>	Pressure Swing Adsorption
<b>SEM</b>	Espetroscopia Eletrônica de Varrimento
<b>Td</b>	Temperatura de Decomposição
<b>TGA</b>	Termogravimetria
<b>TSA</b>	Temperature Swing Adsorption



## Lista de Variáveis

Variável	Significado	Unidades
<b>F</b>	Força	N
<b>l</b>	Espessura da membrana	m
<b>l<sub>i</sub></b>	Distância Inicial	m
<b>l<sub>f</sub></b>	Distância Final	m
<b>P</b>	Permeabilidade	m <sup>2</sup> /s
<b>p<sub>alim</sub></b>	Pressão da Alimentação	bar
<b>p<sub>perm</sub></b>	Pressão do Permeado	bar
<b>r</b>	Raio da sonda	m
<b>S</b>	Área de secção reta	m <sup>2</sup>
<b>t</b>	Tempo	s
<b>V<sub>alim</sub></b>	Volume da Alimentação	m <sup>3</sup>
<b>V<sub>perm</sub></b>	Volume do Permeado	m <sup>3</sup>





## Letras Gregas

Letra	Significado	Unidades
$\alpha$	Seletividade	
$\beta$	Parâmetro Geométrico da Célula	$m^{-1}$
$\epsilon$	Alongamento	
$\sigma$	Tensão	Pa



# 1. Introdução

Atualmente, devido ao desenvolvimento industrial acompanhado por um progressivo consumo de energia, a sociedade apresenta uma grande dependência dos combustíveis fósseis, nomeadamente, o carvão, o petróleo e o gás natural, para produção de eletricidade, na indústria e nos transportes. O uso destes recursos representa um grande impacto na evolução do Homem, tanto para o bem (a nível social, tecnológico e económico) como graves consequências a nível ambiental devido à sua queima. Esta prática é responsável por elevadas emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, representando cerca de 80% do total das emissões deste gás. Como resultado, tem-se assistido a um fenómeno de efeito de estufa, responsável pelo aumento da temperatura média terrestre nos últimos anos, colocando em risco o ambiente e o bem-estar humano a longo prazo. As consequências deste fenómeno são bem conhecidas: aumento do nível médio do mar, inundações, furacões e secas.<sup>1</sup>

Desde 1970, as emissões de CO<sub>2</sub> aumentaram cerca de 90%, sendo que a queima de combustíveis fósseis e os processos industriais representaram 78% deste aumento entre 1970 e 2011.<sup>2</sup> No ano de 2010, as emissões de CO<sub>2</sub> provenientes da queima de combustíveis fósseis e da produção de cimento atingiram 9 mil milhões de toneladas, sendo 57% deste valor proveniente de países em desenvolvimento.<sup>3</sup> Entre o início de 2005 e o início de 2016, a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera aumentou de 378 ppm para 404 ppm, tendo-se registado 9 dos 10 anos mais quentes dos últimos 135 anos a partir do ano 2000.<sup>4</sup> Dados de 2014 mostram que, na Europa, o setor energético foi responsável por cerca de 55% das emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, seguido do setor dos transportes, com 23%, o setor agrícola com 10% e setor industrial, que representa cerca de 9% das emissões.<sup>5</sup> A elevada contribuição do setor energético para as emissões de CO<sub>2</sub> deve-se à necessidade de queimar combustível para gerar eletricidade ou calor.

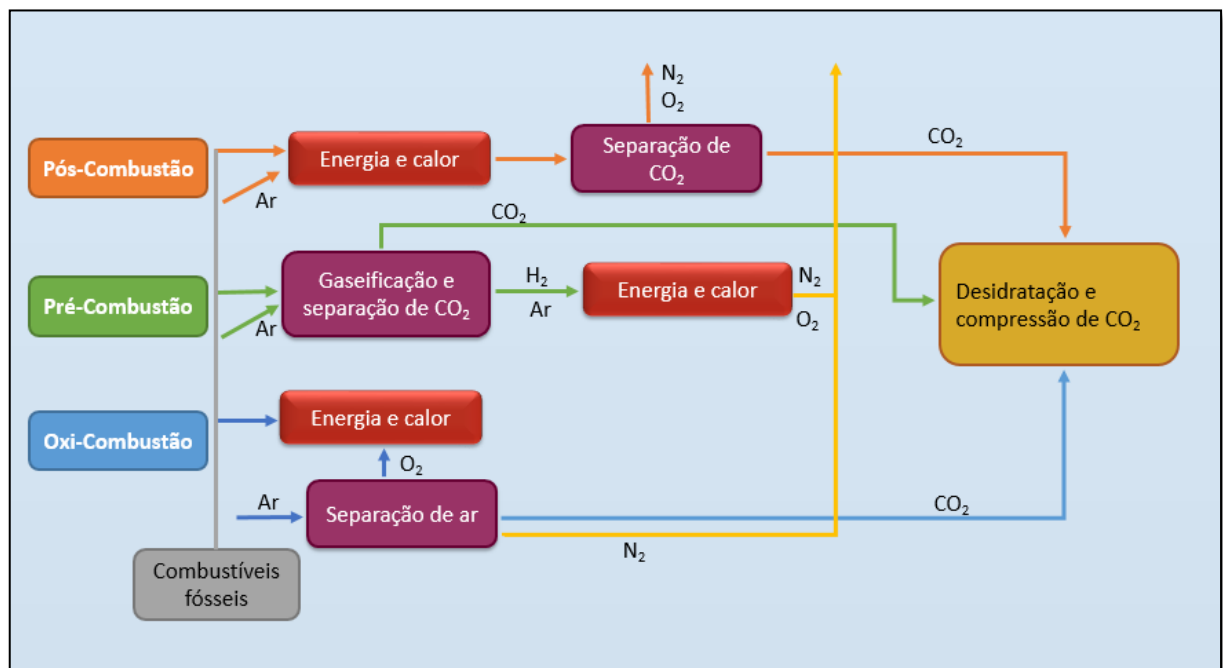
A redução das emissões de CO<sub>2</sub> tornou-se por isso uma questão fundamental na proteção ambiental e num desenvolvimento sustentável. De modo a travar o aquecimento global e as suas consequências, foi necessário definir estratégias para reduzir as emissões de gases de efeito de estufa para a atmosfera. Na conferência das Nações Unidas sobre as alterações climáticas, realizada em Paris no final de 2015, foi definida uma meta para que o aumento da temperatura global fique abaixo dos 2 °C ou, preferencialmente, abaixo dos 1.5 °C. Está previsto que o acordo estabelecido entre totalmente em vigor em 2020. Segundo o Painel Intergovernamental para as Alterações Climáticas (IPCC), um aumento na temperatura global acima dos 2 °C teria graves consequências, resultando na ocorrência de fenómenos climáticos extremos. O pacto final acordado implica que os 195 países participantes na conferência, reduzam as suas emissões de CO<sub>2</sub> o mais rapidamente possível, mantendo assim o aumento da temperatura global abaixo do valor estipulado. O acordo entrará em vigor quando este for assinado por 55 países, representando, no mínimo, 55% das emissões globais.<sup>6</sup> Até ao momento, o acordo já foi assinado pelos Estados Unidos da América e China, que representam os dois maiores emissores de CO<sub>2</sub> a nível mundial (40%).

A resolução desta problemática passa pela implementação, a uma escala global, do uso de alternativas renováveis e de combustíveis não-fósseis e pela captura, transporte e armazenamento de CO<sub>2</sub> (CCS).

Existem três principais estratégias para armazenar o CO<sub>2</sub>: armazenamento em estruturas geológicas em campos de gás e petróleo desativados ou aquíferos salinos profundos; armazenamento no fundo do oceano e fixação em carbonatos inorgânicos.<sup>7</sup> Estudos técnicos e económicos sugerem que, ao longo do século, a técnica de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> pode representar 20% da diminuição de CO<sub>2</sub> necessária, em conjunto com reduções através de uma maior eficiência energética e recurso a energias renováveis em larga escala.<sup>8</sup> Na tecnologia CCS, o mais dispendioso é a captura do CO<sub>2</sub>, podendo representar entre 50% a 90% dos custos totais da tecnologia, dependendo da fonte de emissão deste gás.<sup>7</sup>

O método utilizado para a captura de CO<sub>2</sub> é determinado pela tecnologia usada na produção de eletricidade ou calor, através de combustíveis fósseis. Existem três métodos distintos para a captura de CO<sub>2</sub>, diretamente da fonte de emissão: pré-combustão, pós-combustão e oxi-combustão.<sup>9</sup>

Na **Figura 1.1**, apresenta-se uma representação esquemática dos três processos de captura de CO<sub>2</sub>.



**Figura 1.1** - Esquema dos processos de captura de CO<sub>2</sub>: Pós-Combustão, Pré-Combustão e Oxi-Combustão. (Adaptado) <sup>67</sup>

O processo de **pós-combustão** é largamente utilizado em unidades industriais que utilizam a queima de combustíveis para produzir eletricidade. Sob condições de pós-combustão, o combustível é totalmente queimado em apenas um passo. Desta queima resulta uma corrente gasosa composta por dióxido de carbono, água, dióxido de enxofre, azoto, oxigénio e óxido de azoto. O calor libertado é usado para produzir vapor de alta pressão que, através de uma turbina de vapor, gera eletricidade.<sup>9</sup> Num processo de pós-combustão, o CO<sub>2</sub> é capturado após a queima do combustível fóssil. Este processo pode prevenir a emissão de 80 a 90% da quantidade de CO<sub>2</sub> produzido por uma unidade industrial.<sup>10</sup>

A absorção é o processo mais utilizado para separar o CO<sub>2</sub> dos restantes gases presentes na corrente. Neste processo são geralmente utilizadas soluções aquosas de aminas, para capturar o CO<sub>2</sub> cuja concentração na corrente gasosa varia entre 3 a 15% (v/v).<sup>11</sup>

A **pré-combustão** refere-se à remoção de CO<sub>2</sub> do combustível fóssil antes de a combustão ocorrer. Este processo envolve a reação entre o combustível e oxigénio, ar ou vapor, resultando num gás composto por monóxido de carbono e hidrogénio. O monóxido de carbono é posteriormente colocado a reagir com vapor num reator catalítico, para produzir mais hidrogénio e CO<sub>2</sub>, cuja concentração pode variar entre 15% a 50% (v/v). O CO<sub>2</sub> é depois separado, através de um processo de absorção química. O hidrogénio é queimado para produzir eletricidade ou calor, sendo que o calor produzido neste reação pode ser recuperado para produzir mais eletricidade.<sup>11</sup> Atualmente, as tecnologias de captura pré-combustão recorrem a processos de adsorção física ou química.

O processo de pré-combustão permite obter uma concentração de CO<sub>2</sub> superior à obtida através da pós-combustão e o seu custo é menor. A pré-combustão é utilizada, principalmente, em fábricas de energia que utilizam a gaseificação integrada de ciclo combinado de tecnologia (*Integrated gasification combined cycle* - IGCC). Tal como no processo de pós-combustão, o processo de pré-combustão para captura de CO<sub>2</sub> pode evitar entre 80% a 90% das emissões deste gás.<sup>10</sup> São possíveis maiores eficiências de captura, embora os dispositivos de separação se tornem mais dispendiosos em termos energéticos.

No processo de **oxi-combustão** é utilizado oxigénio concentrado na queima do combustível, no qual, o calor gerado é utilizado para gerar vapor de alta pressão que, posteriormente, irá gerar eletricidade. O gás de combustão, constituído maioritariamente por água e CO<sub>2</sub> é parcialmente reciclado para a caldeira para controlar a temperatura. O gás restante é dessulfurado e arrefecido para condensar a água presente. Como resultado, obtém-se uma corrente concentrada de CO<sub>2</sub>, pronta a ser armazenada.<sup>9</sup>

## Técnicas para a captura de CO<sub>2</sub>

Os métodos de captura requerem um passo em que ocorre a separação, neste caso, de CO<sub>2</sub>, de uma corrente gasosa. Esta separação pode ser feita por quatro métodos distintos: absorção, adsorção, destilação criogénica e separação com membranas.

### Absorção

A técnica mais utilizada comercialmente para a separação do CO<sub>2</sub> envolve a absorção com uma solução aquosa de aminas. Esta técnica foi desenvolvida há mais de 60 anos, nas indústrias química e petrolífera, para a remoção de CO<sub>2</sub> de correntes gasosas.<sup>12</sup> Podem ser utilizadas alcanolaminas, como aminas primárias, secundárias e terciárias. No entanto, devido à sua alta reatividade com o CO<sub>2</sub>, para a separação deste gás é geralmente usada uma amina primária, a monoetanolamina (MEA).<sup>9</sup> Podem ser atingidas taxas de recuperação de CO<sub>2</sub> até 98% com uma pureza superior a 99%. As aminas utilizadas no processo podem ser recicladas, no entanto, parte destas é degradada ou emitida para a atmosfera. A degradação das aminas dá-se por três mecanismos que ocorrem em diferentes fases da captura de CO<sub>2</sub>: degradação oxidativa (que ocorre no absorvente) degradação térmica (que ocorre no processo de extração devido às altas temperaturas) e degradação atmosférica (que ocorre quando as aminas são emitidas para a atmosfera).<sup>13</sup> Além disso, a este processo está também associado um elevado custo energético e a toxicidade das aminas utilizadas. Outros solventes melhorados podem reduzir a necessidade energética até 40%, comparativamente com o uso de solventes convencionais de MEA.<sup>12</sup> Para tal, muita investigação tem sido realizada de forma a desenvolver solventes com características melhoradas, mais especificamente ao nível da sua regeneração, necessidade energética, cinética, volatilidade, degradação química e corrosividade. Neste sentido têm sido desenvolvidas aminas secundárias e terciárias como alternativa às aminas primárias como a MEA.<sup>9</sup>

### Adsorção Gasosa

Outra técnica de captura de CO<sub>2</sub> é a adsorção gasosa, utilizando adsorventes sólidos, tais como zeólitos e carvão ativado. A escolha do adsorvente é feita tendo em conta a sua cinética de adsorção e dessorção, regenerabilidade, estabilidade e a capacidade de operar numa larga gama de condições operacionais.<sup>14</sup> Na adsorção por pressão (*Pressure Swing Adsorption* – PSA), a mistura gasosa percorre um leito empacotado de adsorvente, a pressão elevada, até a concentração do gás atingir o equilíbrio. A regeneração do leito é feita através da redução da pressão. Na adsorção por temperatura (*Temperature Swing Pressure* – TSA), a regeneração do adsorvente é feita através do aumento da temperatura. A separação de CO<sub>2</sub> através de adsorção não é considerada atrativa a larga escala, uma vez que os adsorventes disponíveis apresentam uma capacidade de adsorção e seletividade para o CO<sub>2</sub> relativamente baixa.<sup>12</sup>

## **Destilação Criogénica**

A destilação criogénica é comercialmente utilizada em correntes gasosas com elevada concentração de CO<sub>2</sub>, tipicamente superior a 90%. Neste processo, o CO<sub>2</sub> pode ser separado da mistura por arrefecimento e condensação. A separação é feita tendo em conta os pontos de ebulição e a volatilidade dos compostos da corrente gasosa. Esta técnica é utilizada em processos de captura por pré-combustão e oxi-combustão, uma vez que a corrente gasosa se encontra a alta pressão e concentração. A principal desvantagem desta técnica é a quantidade de energia que é necessária fornecer no passo de refrigeração e a necessidade de remover determinados compostos, como a água, antes do gás ser arrefecido.<sup>12</sup>

## **Separação com membranas**

Por último, a separação de gases através de membranas permite que um componente numa corrente gasosa atravesse a membrana de uma forma mais eficaz e seletiva que os restantes gases presentes na mistura. Esta separação é baseada nas diferenças em interações físicas ou químicas dos compostos da corrente e no material da membrana, que pode ser modificado. Podem ser desenvolvidas membranas com um determinado conjunto de características para se atingir uma separação com um alto grau de pureza de CO<sub>2</sub>.<sup>12</sup> A utilização de membranas na separação de gases tem um grande potencial na separação CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> em processos de captura pré-combustão e, principalmente, na separação CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> na pós-combustão.<sup>15 16</sup> O uso de membranas na separação de gases é uma atraente alternativa aos métodos convencionais, uma vez que o consumo energético associado a este método é significativamente inferior. Além disso, o processo não requer aditivos, tem baixos custos de manutenção, pode ser feito a baixas temperaturas e o seu *scale-up* é fácil.<sup>15 17</sup>

Para que o uso de membranas possa ser considerado viável no processo de captura de CO<sub>2</sub>, estas devem possuir um conjunto específico de características: alta permeabilidade para o CO<sub>2</sub>, alta seletividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, elevada resistência química e térmica e resistência à plasticização e ao envelhecimento.<sup>16</sup> Existem vários tipos de membranas que podem ser utilizadas neste tipo de processos: membranas poliméricas, membranas inorgânicas e membranas de matriz mista.

## **Membranas Poliméricas**

As membranas poliméricas são o tipo de membranas mais utilizado, a nível industrial, nos processos de captura de CO<sub>2</sub>, onde a separação é conseguida devido à difusão do gás através da matriz polimérica e à solubilidade de gases específicos dentro da membrana. Este tipo de membranas apresenta uma boa resistência mecânica e um baixo custo de produção, no entanto, apresentam uma baixa estabilidade térmica e limitações na relação entre a permeabilidade e seletividade, uma vez que membranas mais seletivas são geralmente menos permeáveis e vice-versa.<sup>15 18</sup>

As membranas poliméricas são atualmente utilizadas em alguns processos industriais, tais como, a produção de ar enriquecido em oxigênio, separação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O do gás natural e purificação de hidrogênio.<sup>19</sup>

### **Membranas Inorgânicas**

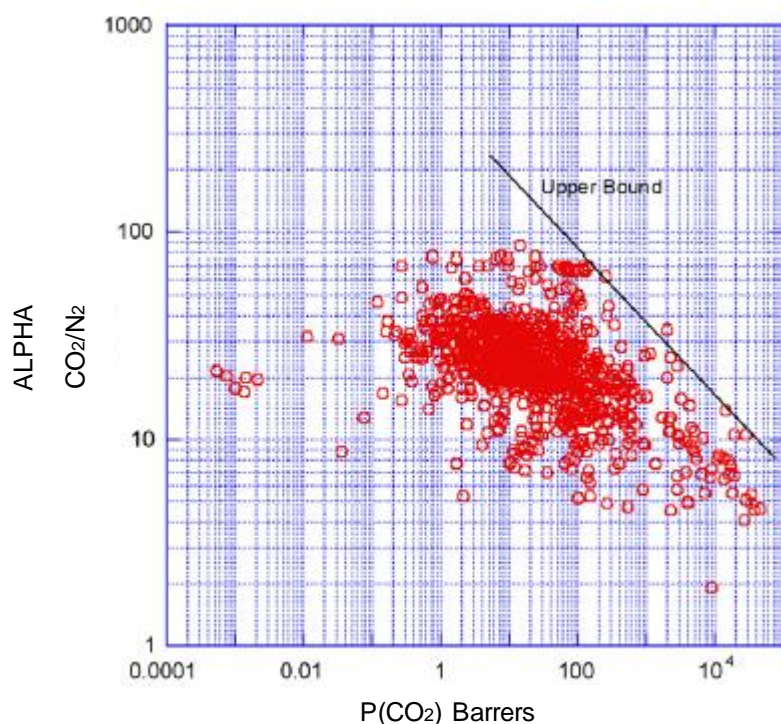
As membranas inorgânicas, que podem ser feitas de material cerâmico, carbono, sílica, zeólitos ou vários metais, apresentam uma maior resistência térmica e química, quando comparadas com as membranas poliméricas. Além disso, apresentam uma seletividade muito superior, especialmente para materiais porosos de carbono e zeólitos. Por outro lado, estes materiais têm pouca resistência mecânica e a sua produção implica custos muito superiores aos das membranas poliméricas. Esta categoria de membranas já é alvo de muito estudo, no entanto ainda não são utilizadas a nível industrial.

20 21

### **Membranas de Matriz Mista**

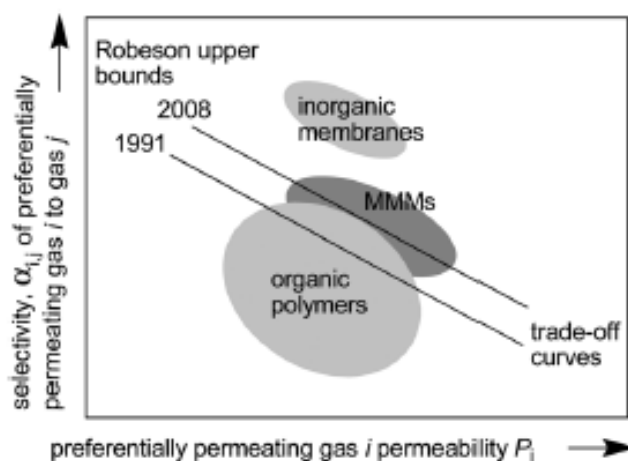
Assim sendo, tornou-se prioritário desenvolver membranas que combinem as melhores características das membranas poliméricas e inorgânicas, ou seja, que combinem a elevada resistência mecânica e facilidade de fabrico das membranas poliméricas com a elevada seletividade e estabilidade térmica das membranas inorgânicas. Como tal, surgiram as membranas de matriz mista (MMMs), constituídas por um polímero orgânico (fase contínua) e por partículas inorgânicas (fase dispersa). Estas membranas devem garantir um bom compromisso entre a permeabilidade e seletividade. Esta correlação entre permeabilidade e seletividade foi estudada pela primeira vez em 1991, por Robeson que a traduziu como um limite superior vinculado ao desempenho da membrana, como está representado na **Figura 1.2**.<sup>22</sup>





**Figura 1.2** - Limite de Robeson para a separação CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. (Adaptado) <sup>22</sup>

Mais recentemente surgiram estudos que comprovam que as propriedades de separação das MMMs podem ser superiores às representadas pelo limite de Robeson em 1991 e 2008, tal como se pode observar na **Figura 1.3**. <sup>23</sup>



**Figura 1.3** - Representação esquemática da relação entre seletividade e permeabilidade dos limites de Robeson de 1991 e 2008. <sup>23</sup>

As MMMs têm o potencial de atingir uma elevada seletividade e permeabilidade resultantes da adição de partículas inorgânicas, enquanto a fragilidade inerente a estas partículas pode ser colmatada pelo uso de polímeros orgânicos flexíveis. Idealmente, a incorporação de uma pequena fração de enchimento inorgânico na matriz polimérica resulta num aumento significativo da eficiência da separação. Relativamente ao enchimento (fase dispersa), os fatores mais relevantes a ter em conta são a sua estrutura química, superfície e distribuição de tamanho de partículas. A baixa compatibilidade entre o enchimento e o polímero e a porosidade são as principais razões pelas quais os enchimentos tradicionais como zeólitos, sílicas e carvões ativados em MMMs não são implementados a uma escala industrial. Relativamente ao polímero, quando este é vítreo e pouco permeável, o resultado é um melhoramento no processo de separação. Por outro lado, polímeros altamente permeáveis apresentam uma baixa seletividade, sendo pouco viáveis na preparação de MMMs.<sup>20 21 24</sup> Alguns dos polímeros mais estudados e mais utilizados na preparação de MMMs para separação de gases são: poliacetilenos, policarbonatos, poli(óxido de etileno), poliimidas, poliamidas e polisulfonas.<sup>18</sup>

### ***Metal-Organic Frameworks***

Nas últimas décadas, surgiram as Redes Metal-Orgânico (*Metal-Organic Framework* - MOFs), que representam uma nova classe de materiais híbridos cristalinos, formados por redes ordenadas de um metal e ligandos orgânicos. Esta ligação entre o metal e os ligandos é feita através de fortes ligações de coordenação.

Uma das características mais interessantes destes materiais, para além da sua elevada área superficial específica, é o seu tamanho de poro bem definido, podendo estes ser grandes o suficiente para acomodar diferentes tipos de gases, o que indica uma elevada capacidade de adsorção seletiva dos mesmos. Em conjunto com a sua fácil funcionalização, muitos MOFs são conhecidos por sofrerem alterações estruturais aquando da adsorção de diferentes moléculas, possibilitando a formação de, por exemplo, compósitos dinâmicos.<sup>24 25</sup>

Estudos anteriores comprovaram que a incorporação de MOFs em matrizes poliméricas melhora a permeabilidade da membrana na separação de gases, devido à porosidade do MOF e, em alguns casos, também a seletividade foi melhorada comparativamente ao polímero puro.<sup>21</sup>

A **Tabela 1.1** resume alguns exemplos de resultados anteriores para os parâmetros mais importantes na separação de gases com MMMs.

**Tabela 1.1** - Resultados obtidos para MMMs constituídas por diferentes polímeros e MOFs.

MOF	Polímero	% MOF (p/p)	P (CO <sub>2</sub> ) (barrer)	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	Referência
Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub>	Matrimid®9725	10%	0.0825	26	26
ZIF-8	Matrimid®9725	10%	0.088	26	26
MIL-53	Matrimid®9725	10%	0.0825	26	26
ZSM-5	Poliimida	15%	1492	9.1	27
MOF-74	Poliimida	20%	850	23	28
MOF-74	PDMS	20%	2100	12	28
Fe(BTC)	Pebax1657	10%	60	~48	29
MOF-5	Matrimid®	30%	20	39	30
MOF	Polímero	% MOF (p/p)	P (CO <sub>2</sub> ) (barrer)	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	Referência
ZIF-90	6FDA-DAM	15%	720	37	31
Fe(BTC)	Matrimid-PI	30%	13.5	30	32

### Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos (LIs) são compostos que consistem em íons, com um catião orgânico e anião orgânico ou inorgânico, e são líquidos à temperatura ambiente. São pouco voláteis, não inflamáveis, recicláveis, têm uma elevada estabilidade térmica e elevada afinidade para o CO<sub>2</sub>. Estes solventes são muitas vezes considerados “verdes” devido à sua natureza não-volátil e reciclável, no entanto, alguns LIs podem tornar-se instáveis, mesmo em condições normais, libertando compostos potencialmente tóxicos.<sup>33</sup>

Muitas propriedades físicas e químicas dos LIs, tais como a viscosidade, ponto de fusão, estabilidade térmica e afinidade para certos compostos, podem ser manipuladas e reguladas através da escolha do anião e do catião que constituem o líquido, de modo a obter o LI mais apropriado para a aplicação desejada. Estudos de simulação e dados experimentais permitiram concluir que o anião que constitui o LI desempenha um papel crucial na dissolução de alguns gases, especialmente do CO<sub>2</sub>, enquanto o catião desempenha uma função secundária.<sup>9 34</sup>

Devido às características destes solventes, uma das suas potenciais aplicações é em processos de separação de gases, como a captura de CO<sub>2</sub>, sendo que os LIs podem ser incorporados na matriz de polímeros, como por exemplo, as membranas líquidas suportadas com líquidos iônicos.<sup>35</sup>

O objetivo do trabalho desenvolvido nesta tese foi preparar e caracterizar um conjunto de novas membranas, para determinar a sua performance na separação CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

Ao longo desta tese foram preparados e estudados dois grupos de novas membranas, para a remoção de CO<sub>2</sub> de correntes gasosas provenientes da pós-combustão. No primeiro grupo de membranas preparadas, estas são constituídas por uma matriz polimérica, cujo polímero é Matrimid®5218, e por um MOF, o Fe(BTC). No segundo grupo, foram preparadas membranas constituídas por Matrimid®5218/MOF e por Matrimid®5218/LI@MOF. Neste caso os MOFs utilizados foram o Mg-MOF-74 e o Zn-MOF-5 contendo o líquido iónico Triclanometano de etilmetilimidazólio [C<sub>2</sub>mim][C(CN)<sub>3</sub>] e Azida de tetrametilguanidina [TMGA].

A incorporação de líquidos iónicos em MMMs já foi estudada anteriormente para os líquidos iónicos [Bmim][Tf<sub>2</sub>N], [emim][Ac] e [emim][Tf<sub>2</sub>N] com ZIF-8, ETS-10 e SAPO-34, respetivamente, em matrizes poliméricas. No geral, a adição de MOF e de líquido iónico na matriz resultou num aumento da permeabilidade ao CO<sub>2</sub>, comparativamente aos resultados obtidos para a membrana constituída apenas pelo polímero, testada nas mesmas condições.<sup>36 37 38</sup>

A combinação de MMMs contendo MOFs e LIs foi estudada de modo a verificar se há vantagem tecnológica, uma vez que é possível desenvolver membranas “à medida” utilizando um LI e um MOF específicos em termos das suas propriedades químicas, com uma seletividade elevada para o CO<sub>2</sub> e elevadas estabilidades térmica e química.

As membranas desenvolvidas foram caracterizadas recorrendo a diferentes técnicas: Microscopia eletrónica de varrimento (SEM), propriedades mecânicas, ângulos de contacto, termogravimetria (TGA), e ensaios de permeação gasosa de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> a 30° C.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Materiais

As membranas de matriz mista (MMMs) foram preparadas utilizando Matrimid®5218 (Huntsman Advance Materials, EUA), 3 diferentes MOFs: Fe(BTC) (Sigma-Aldrich, Alemanha), Mg-MOF-74, Zn-MOF-5 e líquidos iônicos: tricianometano 1-etil-3-metilimidazólio ([C<sub>2</sub>mim][C(CN)<sub>3</sub>]) e azida de tetrametilguanidínio (TMGA), sendo que estes dois MOFs e líquidos iônicos foram fornecidos pela Cláudia Pereira, *Photochemistry and Supramolecular Chemistry Research Group*. Como solvente foi utilizado diclorometano (Sigma Aldrich, >99.9%).

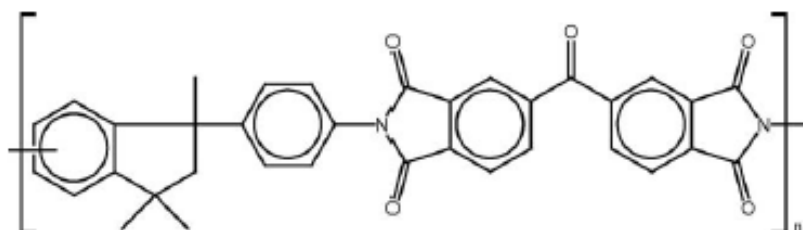
Para os ensaios de permeação foram utilizados os gases azoto (N<sub>2</sub>) com 99.99% de pureza (Praxair, EUA) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) com 99.998% de pureza (Praxair, EUA).

Na **Tabela 2.1** encontram-se os dados relativos à fórmula molecular, área superficial BET, tamanho de poro e tamanho de partícula de cada MOF estudado.

**Tabela 2.1** - Propriedades químicas e físicas dos MOFs Fe(BTC), Mg-MOF-74 e Zn-MOF-5

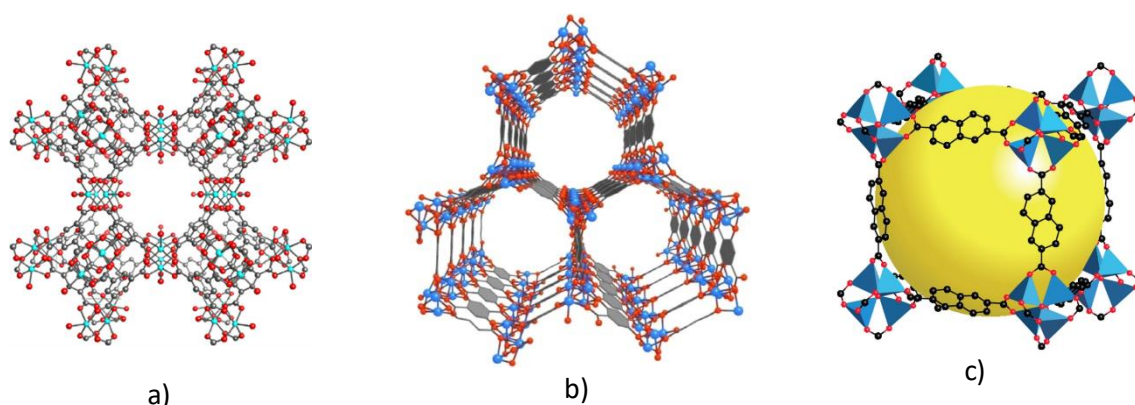
MOF	Fórmula molecular	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Tamanho de poro (nm)	Tamanho de partícula (µm)
Fe(BTC)	C <sub>9</sub> H <sub>3</sub> FeO <sub>6</sub>	1500 <sup>39</sup>	2.2 <sup>39</sup>	10 - 50 <sup>40</sup>
Mg-MOF-74	Mg <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1380 <sup>28</sup>	1.1 <sup>41</sup>	0.1 <sup>42</sup>
Zn-MOF-5	Zn <sub>4</sub> O(C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3000 <sup>30</sup>	>0.7 <sup>30</sup>	1 - 2 <sup>43</sup>

A estrutura do polímero Matrimid® 5218 encontra-se representada na **Figura 2.1**.



**Figura 2.1** - Estrutura do polímero Matrimid®5218 <sup>19</sup>

As estruturas dos MOFs utilizados neste trabalho encontram-se representadas na **Figura 2.2**.



**Figura 2.2** - Representação estrutural dos MOFs a) Fe(BTC)<sup>68</sup>, b) MOF-74<sup>69</sup> e c) MOF-5<sup>70</sup>.

O polímero Matrimid® 5218 é uma poliimida termoplástica, largamente utilizada em indústrias de micro-eletrônica e em unidades de separação de gases por membranas. Este polímero é solúvel na maioria dos solventes comuns, tais como o clorofórmio e o diclorometano e combina uma excelente estabilidade térmica e química com uma boa resistência mecânica.<sup>18 19</sup>

O MOF 1,3,5-benzenotricarboxilato de ferro (Fe(BTC)), comercialmente designado por Basolite F300, é um MOF constituído por 21.2% de aglomerados octaédricos de ferro, sendo o Fe(III) o metal central e pelo ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC), com ligandos terminais removíveis de H<sub>2</sub>O ou OH. Este MOF apresenta alta porosidade, uma elevada capacidade de absorção de CO<sub>2</sub> (cerca de 18 mmol/g a 50 bar) e elevada estabilidade em água. Em processos de catálise, o Fe(BTC) é estruturalmente muito estável, resistindo a reações na fase líquida em solventes orgânicos, em condições reacionais comuns.<sup>32 39</sup> A elevada atividade catalítica deste MOF deve-se ao seu caráter ácido, aos centros redox, à estabilidade da rede constituinte e às suas trocas de posições de coordenação.<sup>44</sup>

O ácido 2,5-dihidroxitereftálico de magnésio (MOF-74) é um MOF no qual as suas superfícies são compostas por uma elevada concentração de sítios metálicos insaturados, que provou ter uma boa performance na separação de CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub> em processos de adsorção.<sup>42</sup> Trata-se de uma estrutura com canais hexagonais de poros com aproximadamente 1 nm de diâmetro, contendo átomos de Mg como vértices, ligados por ligandos orgânicos. A célula unitária de MOF é composta por 18 átomos de magnésio, 72 átomos de carbono, 18 átomos de hidrogénio e 54 de oxigénio. Após experiências em que alguns MOFs foram sujeitos a uma exposição a misturas de gases, concluiu-se que o MOF-74 possui vários sítios de ligação de magnésio livres para a captura de gases.<sup>45</sup> Este MOF tem uma excelente seletividade, é de fácil regeneração e tem uma das mais elevadas capacidades para o CO<sub>2</sub> em materiais porosos, a baixa pressão (7.23 mmol/g a 0.15 bar e 25 °C).<sup>46</sup>

O pentafluoreto de molibdênio (MOF-5), também conhecido por IRMOF-1, é constituído por agregados de  $Zn_4O$  ligados por moléculas de 1,4-benzenodicarboxilato. A estrutura deste MOF com os ligandos de tereftalato é uma das mais vulgarmente conhecidas. Os átomos da estrutura deste MOF ocupam apenas uma pequena fração do espaço disponível no cristal, sendo que resta cerca de 55 a 60% de espaço livre. Vários tipos de MOFs constituídos por Zn são considerados adsorventes ideais devido à sua elevada área superficial específica, tamanho de poro manipulável e um elevado volume de poro.<sup>47</sup> A área superficial (BET) do Zn-MOF-5 é muito variável, dependendo dos métodos utilizados na sua síntese. Os nanocristais do MOF-5 possuem uma elevada estabilidade térmica (até cerca de 400 °C), o que potencia o uso deste MOF no fabrico de membranas.<sup>30</sup>

Na **Tabela 2.2** encontram-se os dados relativos ao peso molecular, densidade e viscosidade para os líquidos iónicos estudados.

**Tabela 2.2** - Propriedades dos líquidos iónicos  $[C_2mim][C(CN)_3]$  e TMGA

Líquido Iónico	Peso molecular (g/mol)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) (25 °C)	Viscosidade (mPa.s) (25 °C)
$[C_2mim][C(CN)_3]$	201.23 <sup>48</sup>	1.081 <sup>48</sup>	14.19 <sup>48</sup>
TMGA	157.20 <sup>49</sup>	0.918 <sup>49</sup>	-

## 2.2. Métodos

### 2.2.1. Síntese do Zn-MOF-5 e incorporação de líquido iónico

A síntese do Zn-MOF-5 foi feita de acordo com um procedimento utilizado previamente.<sup>50</sup> Adicionaram-se 1 g de nitrato de zinco,  $Zn(NO_3)_2$  (*Fluka*, pureza >98%) e 0.75 g de ácido tereftálico,  $H_2BDC$  (*Sigma Aldrich*, pureza >98%) a 175 mL de dimetilformamida, DMF (*Sigma Aldrich*, pureza >98%) e 12.8 mL de água destilada. A solução obtida ficou em agitação durante alguns minutos até dissolver totalmente. De seguida, a solução foi colocada num autoclave e levada para a estufa (*Nabertherm*, modelo L5 11 C6D, Alemanha) a 120 °C durante 48 horas. Após este período, procedeu-se às lavagens com DMF. O produto obtido foi seco sob vácuo e mantido em condições de baixa humidade no exsiccador. No final, obteve-se cerca de 0.26 g de MOF.

Para incorporar o líquido iónico TMGA no MOF, foram adicionados 0.26 mL de TMGA às cerca de 0.26 g de Zn-MOF-5 obtidos anteriormente. De seguida adicionou-se cerca de 10 mL de diclorometano, utilizado como solvente. Esta solução foi colocada em agitação cerca de 72 horas, a 40°C. As amostras finais foram colocadas em autoclaves e levadas à estufa (*Nabertherm*, modelo L5 11 C6D, Alemanha).



## 2.2.2. Preparação das membranas

### Membrana de Matrimid® 5218

Na preparação das membranas de Matrimid® 5218 foram seguidos os seguintes passos: num vial foram dissolvidas 2 g de polímero Matrimid® 5218 em 18 mL de diclorometano. Esta mistura foi depois colocada num sonicador (aquecimento por ultra-sons) durante 4 horas e posteriormente foi posta a agitar durante 24 horas. No fim desse período a solução foi colocada numa placa de teflon e levada a secar num exsiccador fechado, para que o solvente evaporasse lentamente.

### Membrana de Matrimid® 5218 com MOF Fe(BTC)

A preparação destas membranas é semelhante à de Matrimid® 5218, sendo que neste caso foram incorporadas diferentes concentrações do MOF Fe(BTC) (5%, 10%, 20%, 30% p/p). Cada membrana foi preparada dissolvendo 2 g de Matrimid® 5218 em 18 mL de diclorometano e, em simultâneo, noutro recipiente foram dissolvidas as diferentes concentrações de MOF Fe(BTC). As quantidades de Fe(BTC) utilizadas foram 0.1 g (5%), 0.2 g (10%), 0.4 g (20%) e 0.6 g (30%).

As duas soluções (Matrimid® 5218 e %Fe(BTC)) foram colocadas num sonicador por um período de 4 horas e depois colocadas a agitar por 24 horas. Após este período, procedeu-se à junção das duas soluções e posterior agitação por mais 1 hora. As soluções finais foram depois colocadas numa placa de teflon e levadas a secar num exsiccador fechado, à semelhança do que foi feito na preparação da membrana de Matrimid® 5218.

### Membrana de Matrimid® 5218 com 2% MOF e Matrimid® 5218 com 2% LI@MOF

Na preparação destas membranas foram pesadas 0.5 g de Matrimid® 5218 em vials que, posteriormente, foram dissolvidas em 4.5 mL de diclorometano. Em simultâneo, em vials idênticos, foram dissolvidas 0.01 g de LI@MOF em 4.5 mL de diclorometano. Uma vez que, em 3 das 5 membranas, o líquido iónico se encontra incorporado no MOF, a quantidade pesada corresponde à mistura destes dois compostos, sendo que o líquido iónico corresponde a 10% (p/p) da mistura LI@MOF. As soluções foram colocadas num sonicador por um período de 4 horas e depois colocadas a agitar por 24 horas. Após este período, procedeu-se à junção de duas soluções (Matrimid® 5218 + LI@MOF) e posterior agitação por mais 1 hora. As soluções finais foram depois colocadas numa placa de teflon e levadas a secar num exsiccador fechado, à semelhança do que foi feito para as outras membranas.

No final, as membranas obtidas tinham a seguinte composição: Matrimid® 5218 + 2% Mg-MOF-74; Matrimid® 5218 + 2% Mg-MOF-74-[C<sub>2</sub>mim][C(CN)<sub>3</sub>]; Matrimid® 5218 + 2% Mg-MOF-74-TMGA; Matrimid® 5218 + 2% Zn-MOF-5; Matrimid® 5218 + 2% Zn-MOF-5-[C<sub>2</sub>mim][C(CN)<sub>3</sub>] e Matrimid® 5218 + 2% Zn-MOF-5-TMGA.



Depois de preparadas, as membranas foram caracterizadas utilizando as diferentes técnicas descritas de seguida.

### 2.2.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

A Microscopia Eletrónica de Varrimento teve como objetivo analisar a morfologia das membranas obtidas e a distribuição do MOF na matriz polimérica. Este teste permite determinar se as membranas devem ou não ser utilizadas em ensaios de permeação, uma vez que é possível observar se a membrana apresenta uma estrutura densa ou porosa. Esta análise foi feita através de um microscópio eletrónico de varrimento do Instituto Superior Técnico, com o apoio da Doutora Isabel Nogueira. As amostras a analisar foram preparadas com dimensões de 1x1 cm e foram tratadas com um fino revestimento de Au-Pd, devido à membrana não ser condutora. As observações foram feitas através do FEG/SEM da marca JEOL, modelo 7001F, com uma energia de feixe de 15 kV, exceto para a membrana Matrimid® 5218 + 2% MOF-5-TMGA, onde se recorreu ao SEM da marca *Hitachi* modelo S 240, com uma energia de feixe de 20 kV.

### 2.2.3. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas permitem conhecer o comportamento do material quando sujeito a forças externas e a sua capacidade de resistir ou transmitir esses esforços sem se fraturar de forma descontrolada. Todas as membranas preparadas foram sujeitas a ensaios de perfuração, de modo a determinar a força que seria necessária exercer para as perfurar. Estes testes foram realizados no Instituto Superior de Agronomia, com o apoio do Doutor Vítor Alves, num texturómetro TA XT *Plus Texture Analyser-Stable Micro Systems*.

Os ensaios realizaram-se à temperatura ambiente, com amostras de dimensão 3x3 cm. O texturómetro possui uma sonda com 2 mm de diâmetro, que perfura as amostras fixas num suporte. O braço onde se encontra a sonda move-se a uma velocidade constante de 1 mm.s<sup>-1</sup>. O equipamento é comandado por um *software* que calibra e é responsável pelo funcionamento do mesmo.

Ao iniciar o ensaio, a sonda entra em contacto com a membrana e a força exercida (N) é registada em função do tempo (s) e da distância (mm) percorrida pela sonda. Foram realizados 2 ensaios para cada amostra. Posteriormente, foi calculada a tensão (Pa), através dos valores de força e da área da sonda, que é conhecida. A área da sonda e a tensão exercida foram determinadas através das **Equação 1** e **Equação 2**, respetivamente.

$$S = \pi * r^2 \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que,

S – área de secção reta (m<sup>2</sup>)

r – raio da sonda (m)

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que,

$\sigma$  – tensão (Pa)

F – força exercida (N)

S – área de secção reta (m<sup>2</sup>)

Foi também calculado o alongamento das membranas, dado pela **Equação 3**.

$$\varepsilon = \frac{l_{\text{final}} - l_{\text{inicial}}}{l_{\text{inicial}}} \quad (\text{Eq. 3})$$

Em que,

$\varepsilon$  – alongamento

$l_{\text{inicial}}$  – distância inicial (m)

$l_{\text{final}}$  – distância final (m)

#### 2.2.4. Ângulos de Contacto

O ângulo de contato de uma gota líquida numa superfície sólida é definido pelo equilíbrio mecânico da gota sob a ação de três tensões interfaciais: sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor. A medição dos ângulos de contacto tem como objetivo determinar a hidrofiliicidade das membranas, através do ângulo que uma gota de água (ou outro solvente) forma com a superfície destas. Se o valor do ângulo obtido for superior a  $90^\circ$ , significa que a membrana é hidrofóbica, caso contrário esta é hidrofílica. Para a aquisição dos dados foi utilizado um sistema ótico e o *software* CAM2008 da KSV. Este método baseia-se na aquisição de imagens de uma gota sobre a superfície da membrana, sendo posteriormente analisadas pelo *software* que calcula os ângulos à direita e à esquerda que a gota forma com a membrana.

Para efetuar a medição do ângulo de contacto foi cortada 1 amostra retangular de cada membrana e foram efetuadas 4 medições em cada uma, utilizando uma seringa para depositar uma gota de água destilada na superfície da amostra. Foram registados 10 *frames* em cada medição, com intervalos de 2 segundos entre si, sendo que os valores apresentados são uma média dos obtidos.

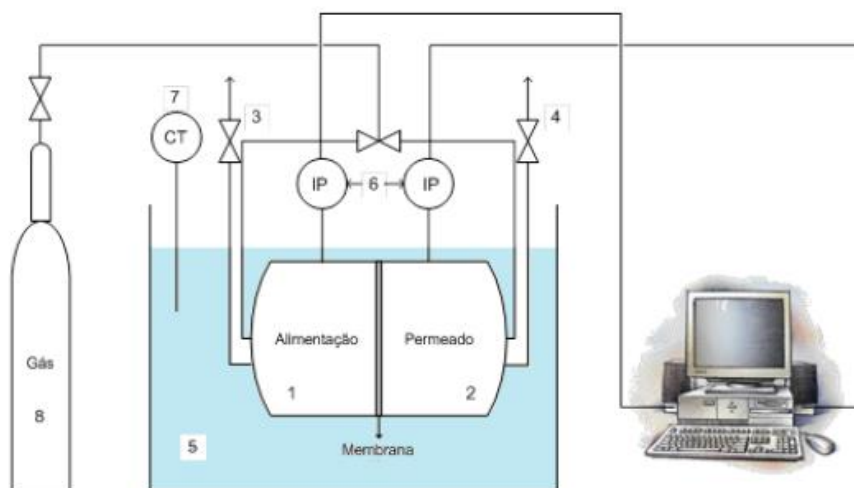
#### 2.2.5. Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria é uma técnica termoanalítica que permite determinar a variação da massa das membranas, em função da temperatura ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Através desta técnica é possível avaliar a estabilidade térmica das membranas, a altas temperaturas, tendo em conta a sua perda de massa total. Esta técnica é importante para determinar a viabilidade das membranas na separação de gases, uma vez que as correntes gasosas provenientes do processo de pós-combustão se encontram a temperaturas elevadas.

Os ensaios foram realizados num sistema *Labsys evo* TGA-DTA/DSC 1600° C PG, da marca *Setaram* (França), a uma velocidade de aquecimento de  $10^\circ \text{C/min}$ , com um caudal de argon de 50 mL/min.

### 2.2.6. Permeação Gasosa

O principal objetivo deste estudo é desenvolver membranas que possam ser utilizadas na captura de CO<sub>2</sub> presente em correntes de pós-combustão. O ensaio de permeação gasosa permite determinar a permeabilidade e seletividade de cada membrana preparada para diferentes gases. Para a realização dos ensaios foi utilizada uma instalação de permeação, como a esquematicamente representada na **Figura 2.3**.



**Figura 2.3** - Representação esquemática da instalação de permeação gasosa (1-Compartimento da alimentação; 2-Compartimento do permeado; 3-Purga; 4-Purga; 5-Banho de água; 6-Indicadores de pressão(IP); 7-Controlador de temperatura (CT); 8-Gás de alimentação).<sup>65</sup>

A instalação é composta por uma célula de aço inox, constituída por dois compartimentos de igual volume (correspondentes à alimentação e permeado), um banho de água a 30 °C, um termostato (*Julabo ED*, Alemanha) que controla este valor de temperatura durante o ensaio, dois transdutores de pressão (*Druck PCDR 910* modelos 99166 e 991675, Reino Unido) que registam a pressão de cada compartimento, em cada segundo e o *software LabView* que permite monitorizar a pressão na célula e a variação de pressão em cada compartimento ao longo do tempo.

Para realizar o ensaio de permeação, inicialmente fez-se uma purga para assegurar que apenas o gás de interesse (N<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>) se encontrava dentro da célula. De seguida, pressurizaram-se os dois compartimentos da célula até cerca de 0.7 bar, deixando-se a pressão estabilizar durante algum tempo. Posteriormente foi feita a força motriz, abrindo e fechando a válvula de saída do permeado para criar uma diferença de pressões entre os compartimentos.

Ao longo do tempo de ensaio observa-se que os valores de pressão na alimentação diminuem e os valores do permeado aumentam. Para efeitos de cálculo, considera-se que o instante  $t_0$  é o instante em que se realiza a força motriz.

O valor da permeabilidade é calculado através da **Equação 4.**<sup>51</sup>

$$\frac{1}{\beta} * \ln \frac{\Delta P_0}{\Delta P} = P * \frac{t}{l} \quad (\text{Eq. 4})$$

Em que,

$\beta$  - Parâmetro geométrico da célula experimental ( $\text{m}^{-1}$ )

$\Delta P_0$  – Diferença de pressão no instante  $t_0$  ( $P_{\text{alim}} - P_{\text{perm}}$ ) (bar)

$\Delta P$  – Diferença de pressão ao longo do tempo ( $P_{\text{alim}} - P_{\text{perm}}$ ) (bar)

$P$  – Permeabilidade ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$t$  – Tempo (s)

$l$  – Espessura da membrana (m)

A permeabilidade é o valor correspondente ao declive obtido através da representação gráfica de  $\frac{1}{\beta} * \ln \frac{\Delta P_0}{\Delta P}$  em função de  $\frac{t}{l}$ .

A constante  $\beta$  depende da geometria da célula e pode ser calculada através da **Equação 5.**

$$\beta = A * \left( \frac{1}{V_{\text{alim}}} + \frac{1}{V_{\text{perm}}} \right) \quad (\text{Eq. 5})$$

Em que,

$\beta$  - Parâmetro geométrico ( $\text{m}^{-1}$ )

$A$  – Área da membrana ( $\text{m}^2$ )

$V_{\text{alim}}$  – Volume do compartimento da alimentação ( $\text{m}^3$ )

$V_{\text{perm}}$  – Volume do compartimento do permeado ( $\text{m}^3$ )

No entanto, por uma questão de precisão e facilidade de cálculo, o parâmetro  $\beta$  foi determinado experimentalmente, através de uma calibração com uma membrana de PDMS, com uma espessura de 121  $\mu\text{m}$  e cuja permeabilidade ao  $\text{N}_2$  é conhecida ( $2.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).<sup>52</sup> Este ensaio foi feito de acordo com o procedimento já descrito acima.

Com os valores de pressão obtidos ao longo do ensaio foi possível determinar o valor de  $\beta$ , através da representação gráfica de  $\frac{1}{P} * \ln \frac{\Delta P_0}{\Delta P}$  em função de  $\frac{t}{l}$ .

O valor da seletividade ideal entre gases é determinada tendo em conta a permeabilidade dos dois gases puros, A e B, e é calculada de acordo com a **Equação 6**.

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} \quad (\text{Eq. 6})$$

Em que,

$\alpha$  – Seletividade ideal entre os gases A e B.

$P_A$  – Permeabilidade ao gás A ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

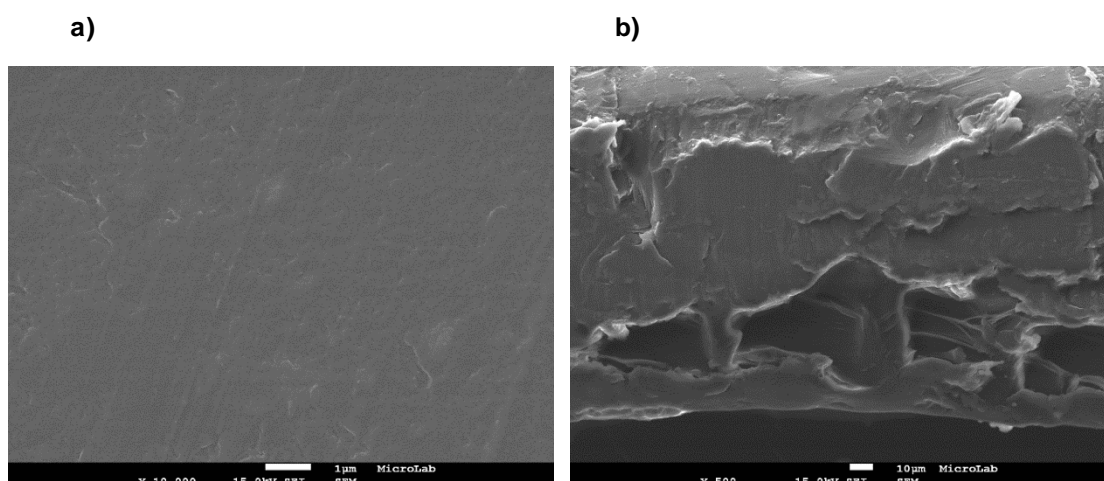
$P_B$  – Permeabilidade ao gás B ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

As membranas utilizadas no processo de captura de CO<sub>2</sub> são, geralmente, densas. A Microscopia Eletrónica de Varrimento permite verificar a interação entre o polímero e o MOF e a morfologia da membrana obtida. Foram obtidas imagens da superfície de cada membrana para várias ampliações (x1.000, x5.000, x10.000 e x30.000) e imagens da secção de corte também para várias ampliações (x100, x300, x500 e x1.000). Nas figuras seguintes são apresentadas as imagens da superfície de cada amostra para uma ampliação de x10.000 e da secção de corte para uma ampliação de x500. A título de exemplo, as imagens SEM (com ampliação de x30.000 para a superfície e x1.000 para a secção de corte, à exceção da membrana com MOF-5-TMGA, em que apenas é apresentada a imagem da secção de corte) das membranas de Matrimid®5218 com e sem MOFs e líquidos iónicos encontram-se no **Anexo I**.

Na **Figura 3.1** está representada a superfície e o corte da membrana de Matrimid®5218.

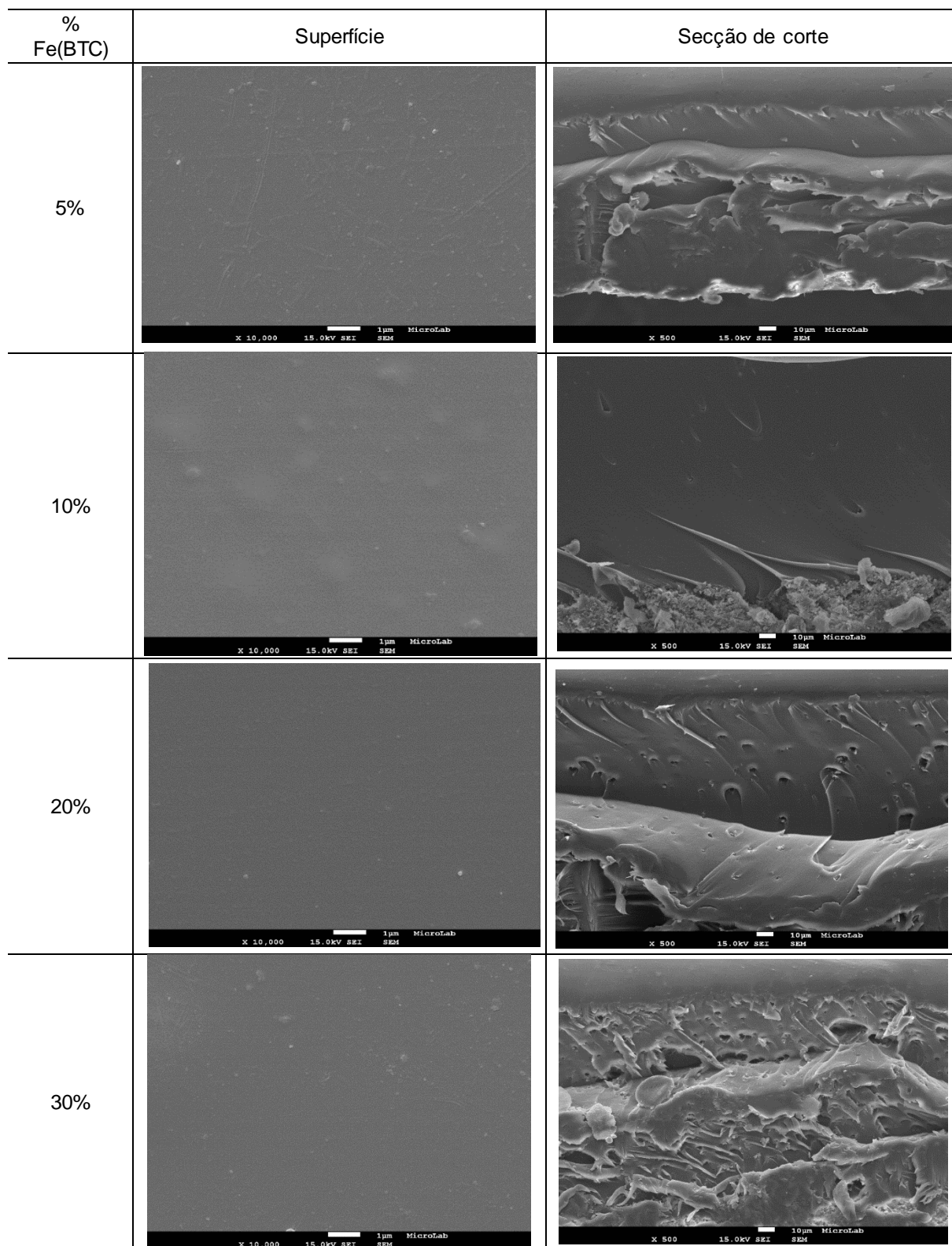


**Figura 3.1** – (a) Imagem SEM da superfície (x10.000) e (b) da secção de corte da membrana Matrimid®5218 (x500)

Pela **Figura 3.1 a)** é possível observar a morfologia da superfície da membrana e verificar que esta não apresenta sinais de deformação nem aglomerados, ou seja, uma morfologia homogénea e densa. Pela **Figura 3.1 b)** observa-se que a membrana apresenta algumas deformações, que poderão estar relacionadas com o corte feito na membrana, com tesoura. No entanto, apesar das deformações apresentadas, é possível verificar que a membrana é densa, podendo ser utilizada nos ensaios de permeação.



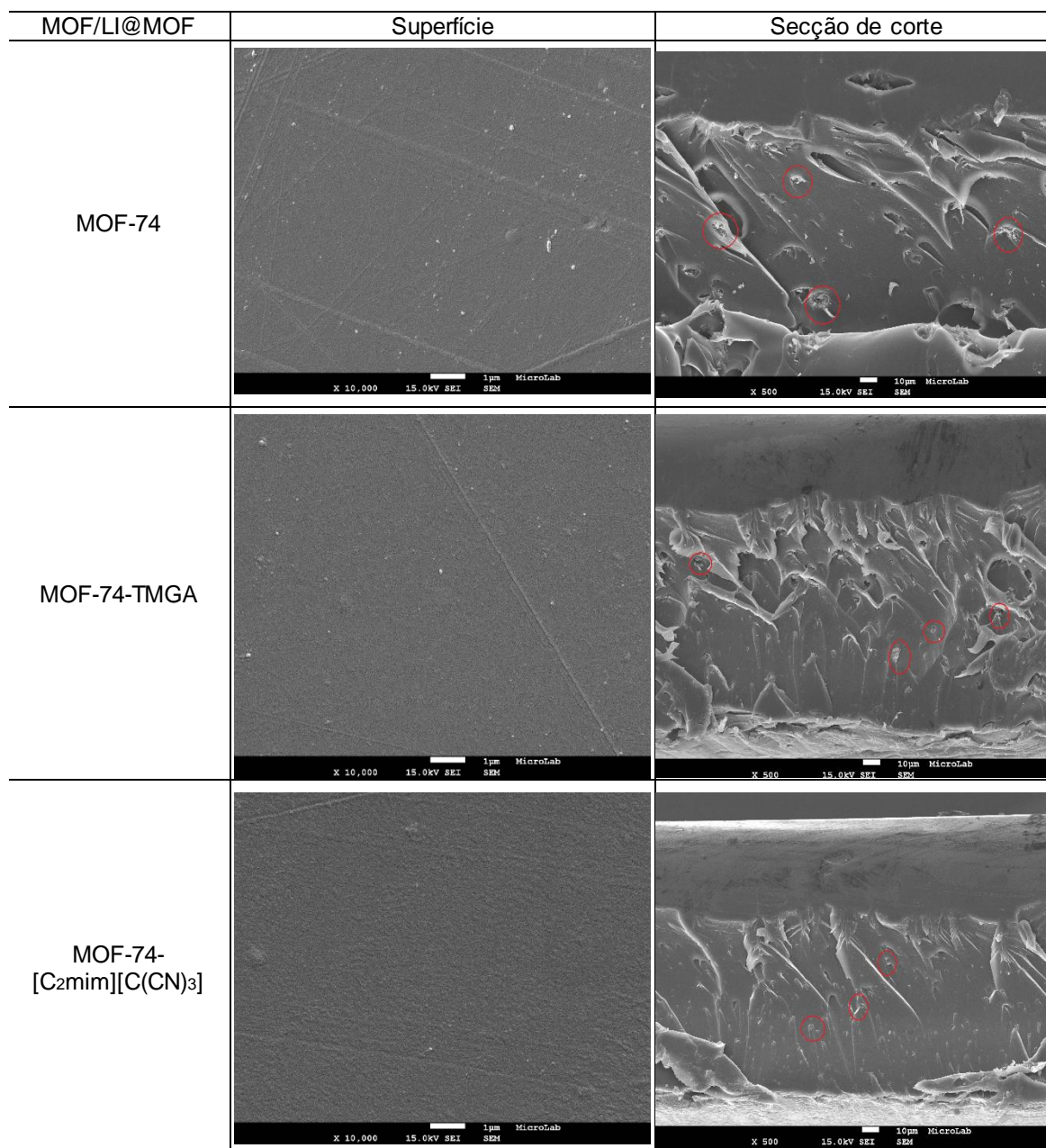
Na **Figura 3.2** estão representadas as imagens da superfície e da secção de corte das membranas de Matrimid®+%Fe(BTC).



**Figura 3.2** - Imagens SEM da superfície e do respetivo corte das membranas com 5%, 10%, 20% e 30% de Fe(BTC)/Matrimid®5218, para uma ampliação de x10.000 e x500, respetivamente.

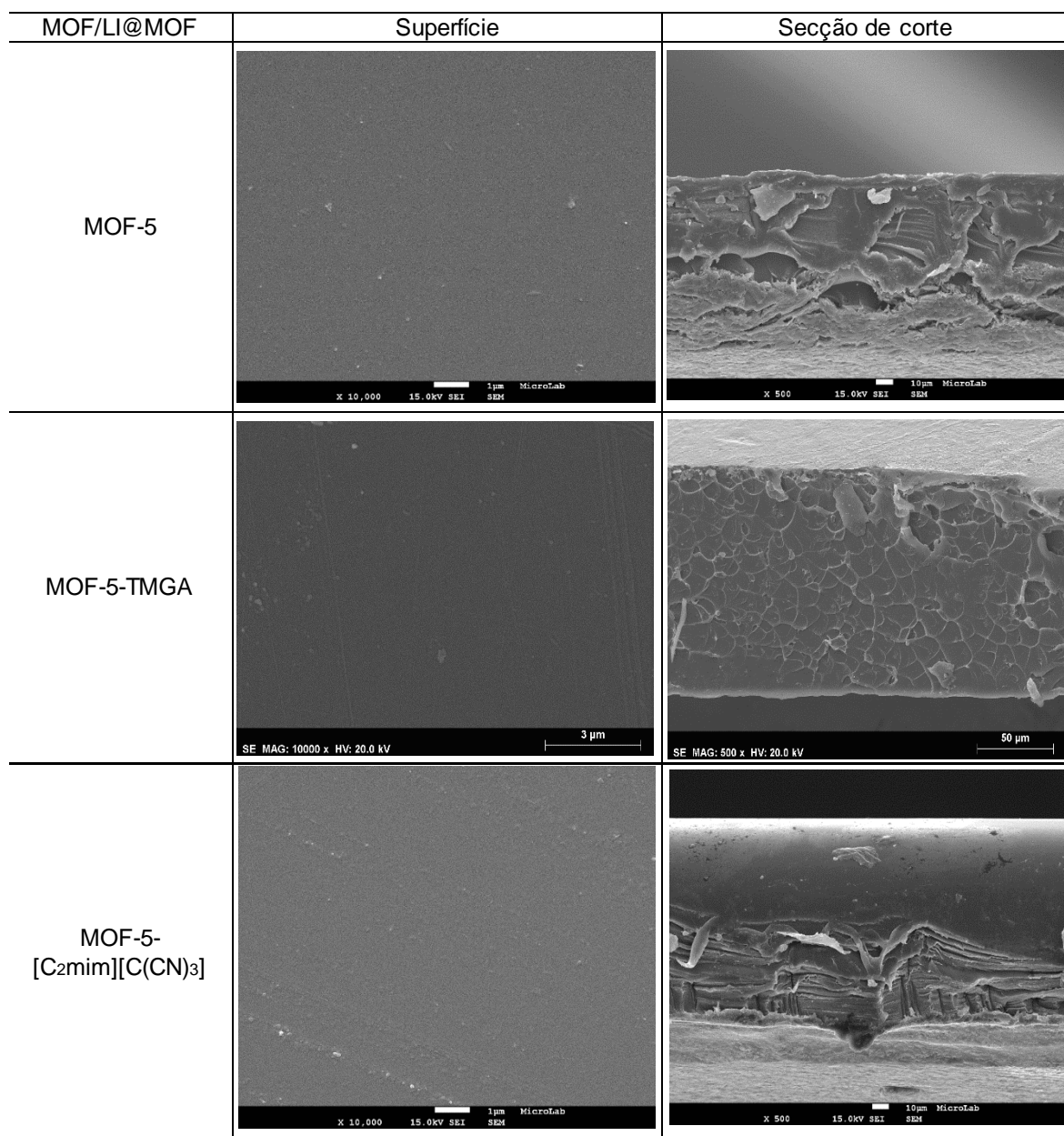


Na **Figura 3.3** estão representadas as imagens da superfície e da secção de corte das membranas de Matrimid®+2% MOF-74 e Matrimid®+2% MOF-74-LI.



**Figura 3.3** - Imagens SEM da superfície e do respetivo corte das membranas de Matrimid®5218+2% MOF-74 e Matrimid®5218+2% MOF-74-LI, para uma ampliação de x10.000 e x500, respetivamente.

Na **Figura 3.4** estão representadas as imagens da superfície e da secção de corte das membranas de Matrimid®+2%MOF-5 e Matrimid®+2%MOF-5-LI.



**Figura 3.4** - Imagens SEM da superfície e do respetivo corte das membranas de Matrimid®5218+2% MOF-5 e Matrimid®5218+2% MOF-5-LI, para uma ampliação de x10.000 e x500, respetivamente.

As imagens da superfície das membranas com diferentes concentrações de Fe(BTC) (**Figura 3.2**) mostram homogeneidade, indicando que não existem deformações e que há uma boa dispersão do MOF pela matriz polimérica, sendo estas membranas densas à superfície. Relativamente às imagens da secção de corte das membranas, verificam-se algumas deformações, podendo estas ser novamente explicadas pelo corte feito com tesoura. Além disso, verifica-se que estas deformações se tornam mais evidentes com o aumento da concentração de Fe(BTC).

Relativamente às membranas Matrimid®5218 + 2% MOF e Matrimid®5218 + 2% LI@MOF, as imagens SEM de superfície mostram homogeneidade, sem deformações ou aglomerados visíveis à superfície. Nas imagens da secção de corte das membranas Matrimid®5218 + 2% MOF74 e Matrimid®5218 + 2% MOF74-LI (**Figura 3.3**) é visível a existência de algumas cavidades onde se encontram as partículas de MOF (assinaladas a vermelho na figura). Estas imagens mostram ainda algumas deformações, devido ao corte feito com tesoura na preparação das amostras. No caso das membranas de Matrimid®5218 + 2% MOF-5 e Matrimid®5218 + 2% MOF-5-LI (**Figura 3.4**), apesar de também apresentarem deformações devido ao corte, é visível uma estrutura densa ao longo de toda a espessura.

Idealmente, em processos de separação gasosa são utilizadas membranas densas ou assimétricas (compostas por uma camada densa à superfície e uma subcamada porosa, que atua apenas como suporte à membrana). Nas membranas utilizadas neste tipo de processos, a separação e permeação são determinadas exclusivamente pela camada superficial densa.<sup>26 53</sup> Assim, conclui-se que todas as membranas preparadas podem ser utilizadas nos ensaios de permeação.

### 3.2. Propriedades Mecânicas

Os ensaios de perfuração das membranas foram realizados de forma a determinar a tensão necessária para quebrar a membrana e a sua flexibilidade. Como já referido, a Matrimid®5218 é conhecida pelas suas boas propriedades mecânicas. O objetivo dos ensaios realizados foi verificar de que forma a incorporação de MOF e de líquido iónico afeta as propriedades mecânicas da membrana.

Os dados obtidos encontram-se representados, a título de exemplo, no **Anexo II**, em forma de gráfico da força (N) em função da distância percorrida (mm), para as membranas Matrimid®5218+30% Fe(BTC), Matrimid®5218+2% MOF-5-[C<sub>2</sub>mim][C(CN)<sub>3</sub>] e Matrimid®5218+2% MOF-74-TMGA. Na **Figura 7.5** é possível observar que existe mais que um pico de força. Este fenómeno, também observado para as restantes percentagens de Fe(BTC), pode ser explicado pelas diferentes camadas que a sonda encontra ao longo da espessura da membrana e pelo facto de estas se terem mostrado muito quebradiças ao longo dos testes de perfuração. As membranas apresentam picos de força ligeiramente diferentes para cada réplica, o que se pode dever ao facto da espessura não ser totalmente homogênea ao longo de toda a membrana.

Através da **Equação 2** e da **Equação 3**, foi possível calcular a tensão de rutura e o alongamento de cada membrana. Estes valores, bem como a espessura média de cada membrana, encontram-se na **Tabela 3.1** e na **Tabela 3.2**.

**Tabela 3.1** - Resultados dos ensaios de perfuração para as membranas Fe(BTC)/Matrimid®5218: Espessura média, tensão de rutura e alongamento.

Membrana	Espessura média (µm)	Tensão de rutura (MPa)	Alongamento (%)
Matrimid®	1870	65.02	13.62
Matrimid®+5% Fe(BTC)	190 ± 7.75	7.66 ± 1.00	9.58 ± 0.09
Matrimid®+10% Fe(BTC)	400 ± 7.42	12.34 ± 1.33	3.80 ± 0.41
Matrimid®+20% Fe(BTC)	630 ± 9.62	8.32 ± 1.24	7.01 ± 1.55
Matrimid®+30% Fe(BTC)	720 ± 9.75	8.72 ± 0.52	2.62 ± 0.24



**Tabela 3.2** - Resultados dos ensaios de perfuração para as membranas MOF/Matrimid®5218 e MOF+LI/Matrimid®5218: Espessura média, tensão de ruptura e alongamento.

Membrana	Espessura média (µm)	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento (%)
Matrimid®+2% MOF-74	168 ± 5.55	10.14	9.73
Matrimid®+2% MOF-74-TMGA	132 ± 6.68	14.85 ± 1.21	24.48 ± 4.68
Matrimid®+2% MOF-74-[C <sub>2</sub> mim][C(CN) <sub>3</sub> ]	148 ± 9.34	11.11 ± 1.88	15.16 ± 2.99
Matrimid®+2% MOF-5	150 ± 8.30	15.17 ± 1.61	15.64 ± 1.17
Matrimid®+2% MOF-5-TMGA	151 ± 7.50	12.47 ± 0.19	23.49 ± 2.96
Matrimid®+2% MOF-5-[C <sub>2</sub> mim][C(CN) <sub>3</sub> ]	162 ± 7.71	17.60 ± 1.11	13.08 ± 1.68

O valor da tensão de ruptura obtido para a membrana de Matrimid®5218 é superior a todas as outras membranas estudadas. No entanto é necessário ter em atenção que a espessura desta membrana é significativamente superior às restantes, podendo este fator ter uma influência relevante no resultado obtido. Para uma comparação mais exata, a membrana de Matrimid®5218 deveria apresentar uma espessura mais idêntica às restantes. Resultados obtidos anteriormente mostraram que uma membrana de Matrimid®5218 com 120 µm de espessura suportou uma tensão de 14.9 (±4) MPa<sup>54</sup>, o que, tendo em conta o erro associado à medição, se encontra acima dos valores obtidos para as MMMs estudadas e um alongamento de 12.8% (±3).

Relativamente às membranas de Matrimid®5218 + Fe(BTC), os resultados obtidos mostram que a incorporação de MOF na matriz polimérica reduz significativamente a tensão suportada pela membrana, quando comparada com a membrana de Matrimid®5218. Nas membranas com Fe(BTC) incorporado verifica-se que a tensão de ruptura é mais elevada na membrana com 10% Fe(BTC). O alongamento das membranas é também afetado pela incorporação de Fe(BTC), uma vez que as membranas se tornam menos flexíveis. A redução nos valores de tensão de ruptura e de alongamento pode dever-se à aglomeração das partículas do MOF na matriz polimérica, sendo que estes aglomerados estariam dispersos aleatoriamente na matriz, uma vez que não foram detetados nas imagens SEM e também à maior rigidez do polímero causada pela adição das partículas de Fe(BTC).<sup>37</sup> Grandes quantidades de aglomerados de enchimento (partículas inorgânicas) causam concentração de *stress* e, deste modo, reduzem a tensão e o alongamento da membrana.<sup>26</sup> Concluindo, no caso de MMMs com Fe(BTC), a incorporação deste MOF pode ser prejudicial para as membranas, uma vez que estas se tornam mais rígidas e menos flexíveis, logo menos resistentes.

Estudos anteriores realizados para MMMs compostas pelo mesmo polímero mas com MOFs distintos, nomeadamente Cu(BTC), MIL-53 e ZIF-8, mostraram que a tensão de ruptura diminui com a incorporação e aumento da concentração de MOF na membrana.<sup>26</sup> No entanto, ainda não existem resultados relativos a propriedades mecânicas publicados para a MMM em estudo.

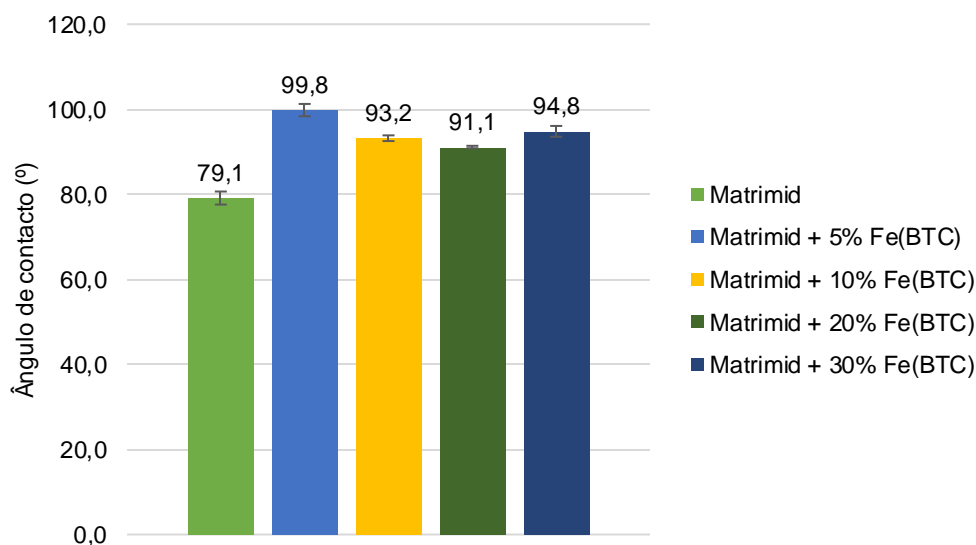
Tal como se verificou nas membranas com Fe(BTC) incorporado, também a adição de MOF-74 e de MOF-5 enfraqueceu a membrana, reduzindo a tensão suportada por estas. Para as membranas Matrimid®5218 + 2% MOF-74-LI, verifica-se um aumento na tensão de rutura e alongamento, comparativamente à membrana Matrimid®5218 + 2% MOF-74. Isto indica que a adição de líquido iónico à membrana torna-a mais resistente e flexível. Relativamente às membranas de Matrimid®5218 + 2% MOF-5 e Matrimid®5218 + 2% MOF-5-[C<sub>2</sub>mim][C(CN)<sub>3</sub>] os resultados indicam que a adição do líquido iónico torna a membrana mais resistente, aumentando a sua tensão de rutura, mas reduz ligeiramente a sua flexibilidade. Estudos anteriores permitiram concluir que estes aumentos verificados na tensão de rutura se devem à estrutura da interface nas MMMs com líquido iónico incorporado ser mais rija e firme do que nas MMMs puras, diminuindo a probabilidade do aparecimento de deformações nessa zona.<sup>36 55</sup> Além disso, é ainda possível observar que a adição do TMGA é mais vantajosa, comparativamente ao [C<sub>2</sub>mim][C(CN)<sub>3</sub>], uma vez que o alongamento obtido é superior.

Concluindo, a incorporação de MOF e líquido iónico na matriz polimérica pode tornar-se uma vantagem, uma vez que torna as membranas mais flexíveis. Relativamente à tensão de rutura, seria necessário testar membranas com concentrações de LI@MOF mais elevadas de modo a determinar o efeito deste aumento nas propriedades mecânicas da membrana.

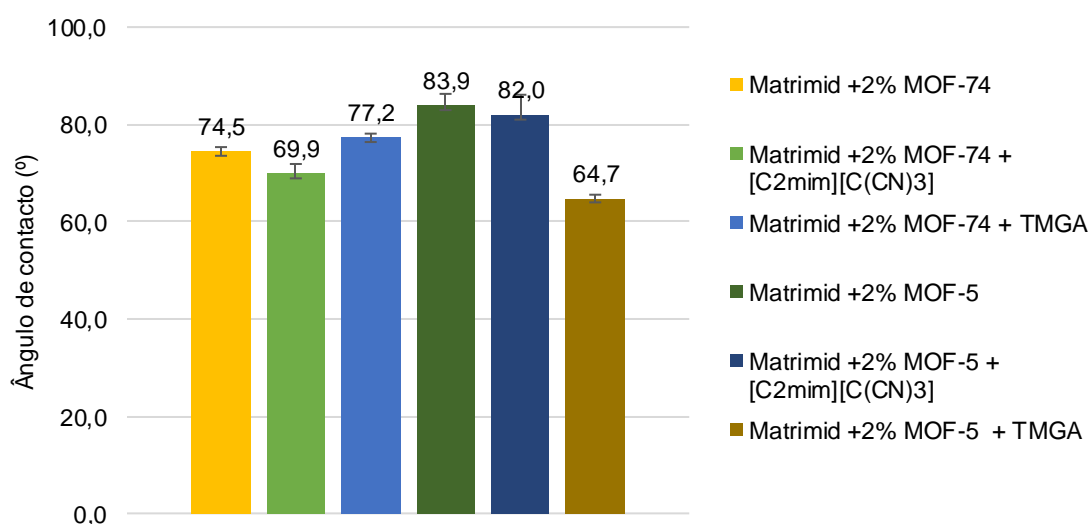
### 3.3. Ângulos de Contacto

A medição dos ângulos de contacto na superfície da membrana permitem determinar a sua hidrofilicidade. Neste caso, e tendo em conta que nas medições foi utilizada água destilada, o ângulo de contacto aumenta com o aumento da hidrofobicidade da superfície, sendo que a partir de 90° a membrana é considerada hidrofóbica.

Na **Figura 3.5** e na **Figura 3.6** são apresentados os ângulos de contacto para as diferentes membranas preparadas.



**Figura 3.5** - Ângulos de contacto para as membranas Fe(BTC)/Matrimid@5218.



**Figura 3.6** - Ângulos de Contacto para as membranas Matrimid+2% MOF-74-[C<sub>2</sub>mim][C(CN)<sub>3</sub>], Matrimid+2% MOF-74, Matrimid+2% MOF-74-TMGA, Matrimid+2% MOF-5, Matrimid+2% MOF-5-[C<sub>2</sub>mim][C(CN)<sub>3</sub>], Matrimid+2% MOF-5-TMGA.

A membrana de Matrimid® apresenta um ângulo de contacto de 79°, o que indica que esta é hidrofílica, tal como reportado na literatura (81°) <sup>56</sup>. Apesar de não se verificar uma tendência nos valores obtidos, é possível observar que a incorporação de Fe(BTC) na matriz polimérica torna a membrana hidrofóbica, sendo o valor mais alto obtido para a MMM com 5% de Fe(BTC) incorporado. Os valores obtidos para as membranas com diferentes concentrações de Fe(BTC) correspondem ao que era esperado, uma vez que este MOF é hidrofóbico. <sup>57 58</sup>

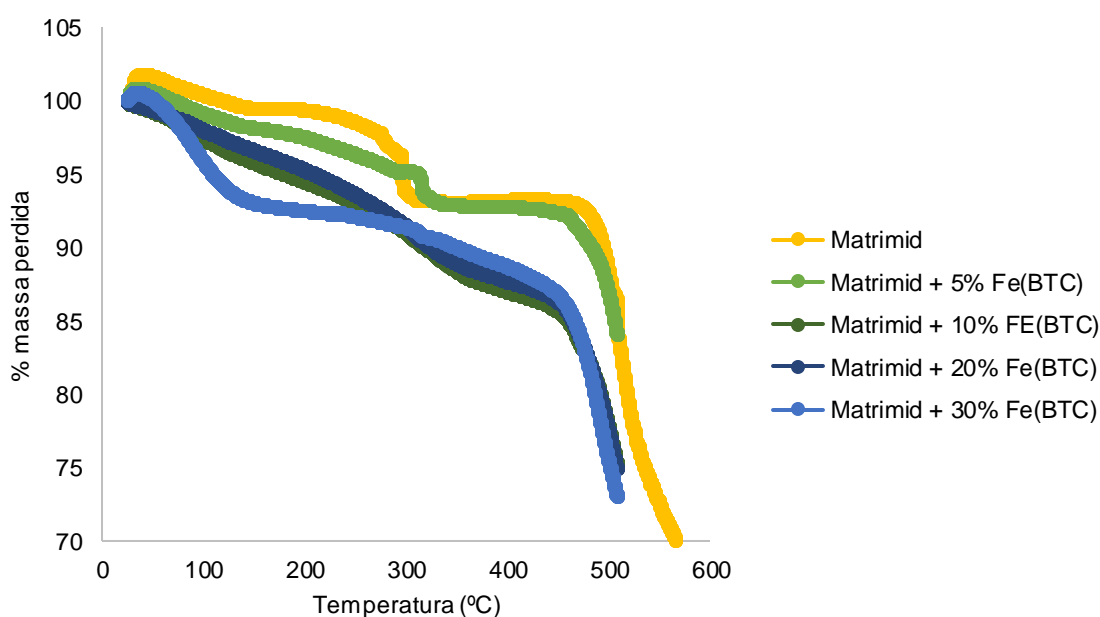
Para as membranas contendo MOF e LI, verifica-se que todas as membranas estudadas são hidrofílicas, sendo que apenas as membranas com MOF-5 e [C<sub>2</sub>mim][C(CN)<sub>3</sub>] apresentam valores superiores ao da Matrimid®. A hidrofilicidade destas membranas pode ser justificada pela hidrofilicidade do polímero e do MOF-5 e MOF-74 que as constituem. <sup>41 59</sup> A adição de nanopartículas hidrofílicas às regiões hidrofílicas da membrana aumenta a afinidade da MMM às moléculas de água.

O [C<sub>2</sub>mim][C(CN)<sub>3</sub>] apresenta uma miscibilidade completa com a água, tendo inclusive sido estudado o efeito da mistura destes dois componentes, de modo a minimizar o consumo deste LI, com resultados promissores. <sup>60</sup> No caso do TMGA, este LI apresenta um carácter higroscópico. <sup>61</sup> Estas características inerentes aos líquidos iónicos traduzem-se numa boa solubilidade em água, o que consequentemente contribui para o carácter hidrofílico das membranas.

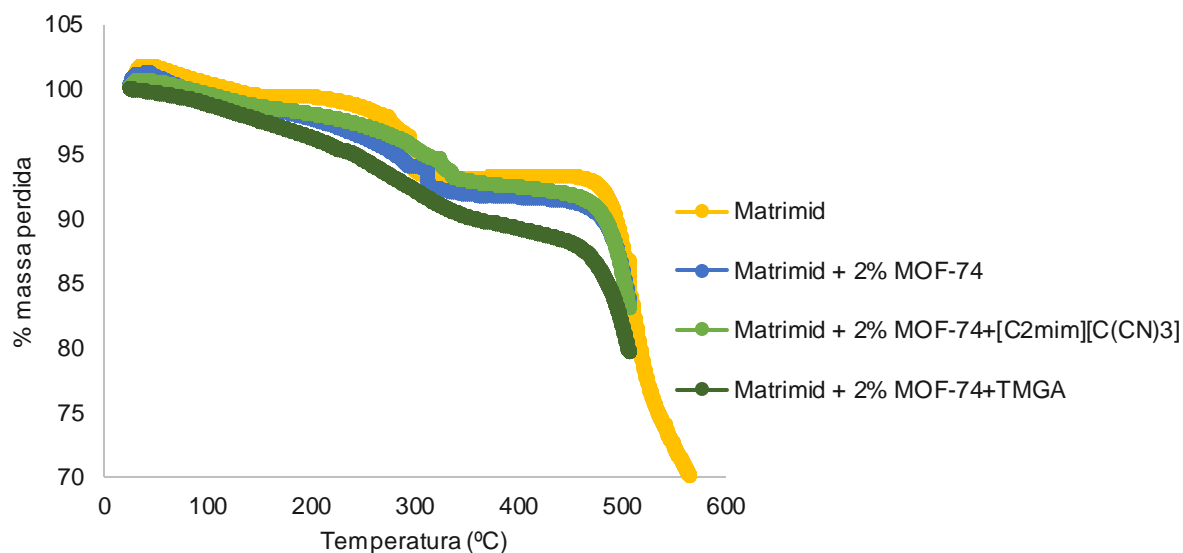


### 3.4. Termogravimetria (TGA)

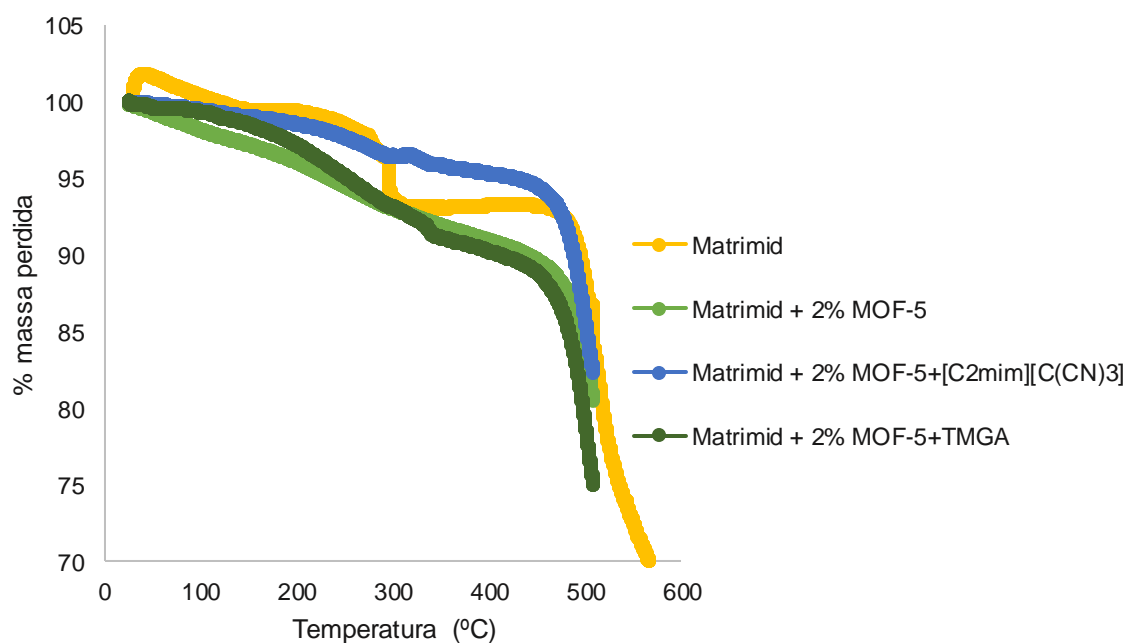
Uma vez que a corrente gasosa proveniente do processo de pós-combustão se encontra a temperaturas elevadas, é necessário garantir que as membranas utilizadas no processo de separação apresentem uma elevada estabilidade térmica. De seguida são apresentados os resultados relativos às membranas Matrimid®5218, Matrimid®5218 + %Fe(BTC) (**Figura 3.7**), Matrimid®5218 com MOF-74 e MOF-74-LI (**Figura 3.8**) e Matrimid®5218 com MOF-5 e MOF-5-LI (**Figura 3.9**). Desta forma foi possível analisar o efeito do aumento da concentração de MOF e da introdução de líquido iónico na estabilidade térmica das membranas preparadas.



**Figura 3.7** - Percentagem de peso perdido em função da temperatura, para as membranas Matrimid®5218 e Matrimid®5218 + %Fe(BTC).



**Figura 3.8** - Percentagem de peso perdido em função da temperatura, para as membranas Matrimid®5218, Matrimid®5218 + 2% MOF-74 e Matrimid®5218 + 2% MOF-74-LI.



**Figura 3.9** - Percentagem de peso perdido em função da temperatura, para as membranas Matrimid®5218, Matrimid®5218 + 2% MOF-5 e Matrimid®5218 + 2% MOF-5-LI.

Observando os resultados obtidos para a membrana Matrimid®5218, verifica-se uma perda de massa de cerca de 6.3% até aos 300 °C. Este primeiro patamar deve-se à evaporação de humidade e resíduos de solvente (diclorometano) presente na matriz polimérica. Entre os 300 °C e cerca de 480 °C não se verificam perdas de massa significativas. A membrana apresenta uma temperatura de decomposição (Td) de 480 °C, registando-se uma perda total de 7.5% de massa até este ponto. A partir da Td verifica-se a degradação total do polímero, resultando em elevadas perdas de massa. Os resultados obtidos neste ensaio para a membrana Matrimid®5218 encontram-se bastante próximos dos reportados na literatura, em que se verificou uma perda de 5.5% de massa até aos 300 °C e a Td registada foi de 487 °C.<sup>32</sup>

A membrana Matrimid®5218+5% Fe(BTC) (**Figura 3.7**) apresenta um comportamento ligeiramente mais instável que o observado para a Matrimid®5218. Verifica-se uma perda de massa significativa (7%) até aos 335 °C. Esta perda de massa pode ser justificada pela evaporação de solvente presente na matriz polimérica em conjunto com o início da degradação do MOF na membrana, uma vez que a Td registada para o Fe(BTC) é de cerca de 300 °C.<sup>32</sup> A Td obtida para esta membrana foi de 465 °C, com uma perda total 8.5% de massa até esta temperatura. A partir desta temperatura verifica-se uma elevada perda de massa, devido à degradação da membrana. As membranas Matrimid®5218+10% Fe(BTC) e Matrimid®5218+20% Fe(BTC) apresentam um comportamento muito semelhante entre si. Até cerca de 100 °C, as membranas apresentam uma perda de massa de, aproximadamente, 2% devido à evaporação de humidade e solvente retidos na matriz. Ambas as membranas apresentam uma Td de 450 °C, com uma perda de massa de cerca de 14% até esta temperatura, que se deve, em parte, à degradação do MOF na matriz. A membrana Matrimid®5218+30% Fe(BTC) apresenta a maior instabilidade térmica, observando-se uma perda de massa de 7% até aos 150 °C, devido à evaporação de solvente e uma perda adicional de 4.5% entre os 300 °C e 450 °C devido à degradação do MOF na matriz. Devido à degradação do MOF, quanto maior a percentagem de Fe(BTC) incorporado na membrana, maior será a perda de massa registada. A Td desta membrana registou-se aos cerca de 450 °C, o que se encontra de acordo com o valor indicado na literatura<sup>32</sup>, com uma perda de massa total de 15% até este ponto.

Concluindo, a temperatura de decomposição das membranas diminui com o aumento da concentração de Fe(BTC), devido à baixa estabilidade térmica deste MOF.

Para as membranas Matrimid®5218+2% MOF-74 e Matrimid®5218+2% MOF-74-[C2mim][C(CN)<sub>3</sub>] (**Figura 3.8**), observa-se um comportamento semelhante ao da Matrimid®5218, embora com algumas variações. A membrana Matrimid®5218+2% MOF-74-[C2mim][C(CN)<sub>3</sub>] apresenta uma perda de massa de 7% até cerca dos 340 °C, enquanto que, até à mesma temperatura, as membranas Matrimid®5218+2% MOF-74 e Matrimid®5218+2% MOF-74-TMGA apresentam uma perda de massa de 9% e 9.5%, respetivamente. Estes resultados estão relacionados com a evaporação de resíduos de solvente presentes na membrana.

Entre os 340 °C os 465 °C, a membrana Matrimid®5218+2% MOF-74 não apresenta uma variação de massa significativa, enquanto que, para o mesmo intervalo de temperaturas, as membranas Matrimid®5218+2% MOF-74-[C<sub>2</sub>mim][C(CN)<sub>3</sub>] e Matrimid®5218+2% MOF-74-TMGA apresentam uma perda de massa adicional de 1.5 % e 3%, respetivamente, possivelmente devido à presença do líquido iónico. A T<sub>d</sub> registada para as membranas Matrimid®5218+2% MOF-74 e Matrimid®5218+2% MOF-74+TMGA foi de 465 °C, enquanto que a registada para a membrana Matrimid®5218+2% MOF-74-[C<sub>2</sub>mim][C(CN)<sub>3</sub>] foi de 470 °C, sendo este o valor mais próximo do obtido para a membrana Matrimid®5218.

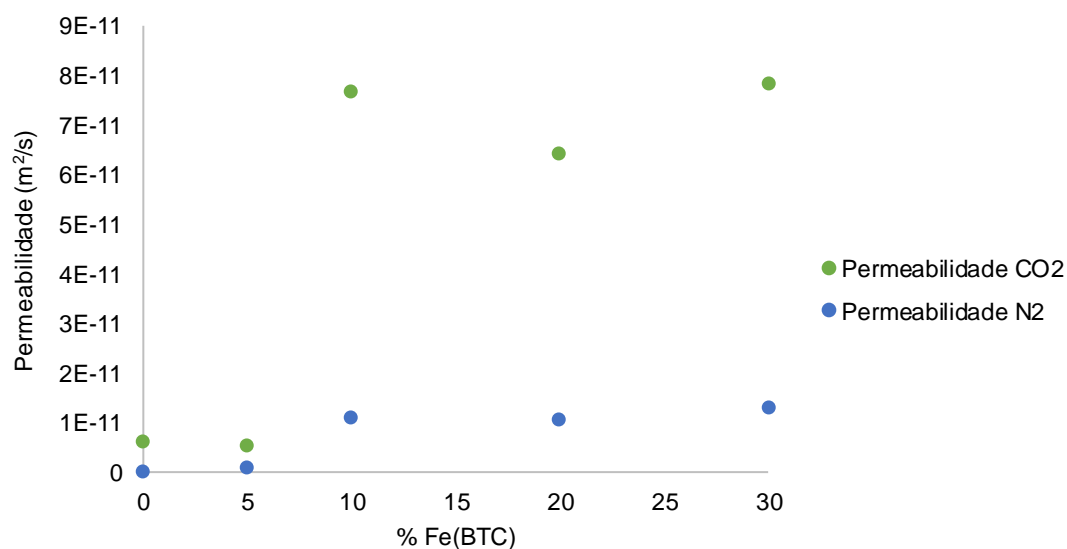
No caso das membranas Matrimid®5218+2% MOF-5 e Matrimid®5218+2% MOF-5-TMGA (**Figura 3.9**) registou-se uma diminuição da estabilidade térmica das membranas, comparativamente à membrana Matrimid®5218, o que resultou em perdas de massa superiores. As membranas Matrimid®5218+2% MOF-5 e Matrimid®5218+2% MOF-5-TMGA registaram uma T<sub>d</sub> de 465 °C, com variações de massa de 11% e 12.5%, respetivamente, até esta temperatura. Estas variações devem-se, numa primeira fase, à evaporação de algum solvente retido na matriz e, posteriormente, à decomposição do MOF-5, cuja T<sub>d</sub> foi registada acima dos 400 °C.<sup>30</sup> A membrana Matrimid®5218+2% MOF-5-[C<sub>2</sub>mim][C(CN)<sub>3</sub>] registou uma T<sub>d</sub> de 465 °C, com uma perda de massa total de 6.5% até este ponto, o que se traduz numa melhoria da estabilidade térmica da membrana, comparativamente à membrana Matrimid®5218, uma vez que a variação de massa registada com o aumento da temperatura é inferior.

Concluindo, apesar da incorporação do MOF-74, MOF-5 e do líquido iónico TMGA na matriz polimérica diminuir a estabilidade térmica da membrana, é possível que a adição do líquido iónico [C<sub>2</sub>mim][C(CN)<sub>3</sub>] se torne vantajosa, uma vez que se verificou uma menor variação de massa e, em alguns casos, um aumento na temperatura de decomposição. Conclusões semelhantes foram obtidas anteriormente, para MMMs constituídas por poliimida, zeólitos e pelo líquido iónico [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]. Esta melhoria foi atribuída à boa interação entre o MOF e o líquido iónico.<sup>27</sup>

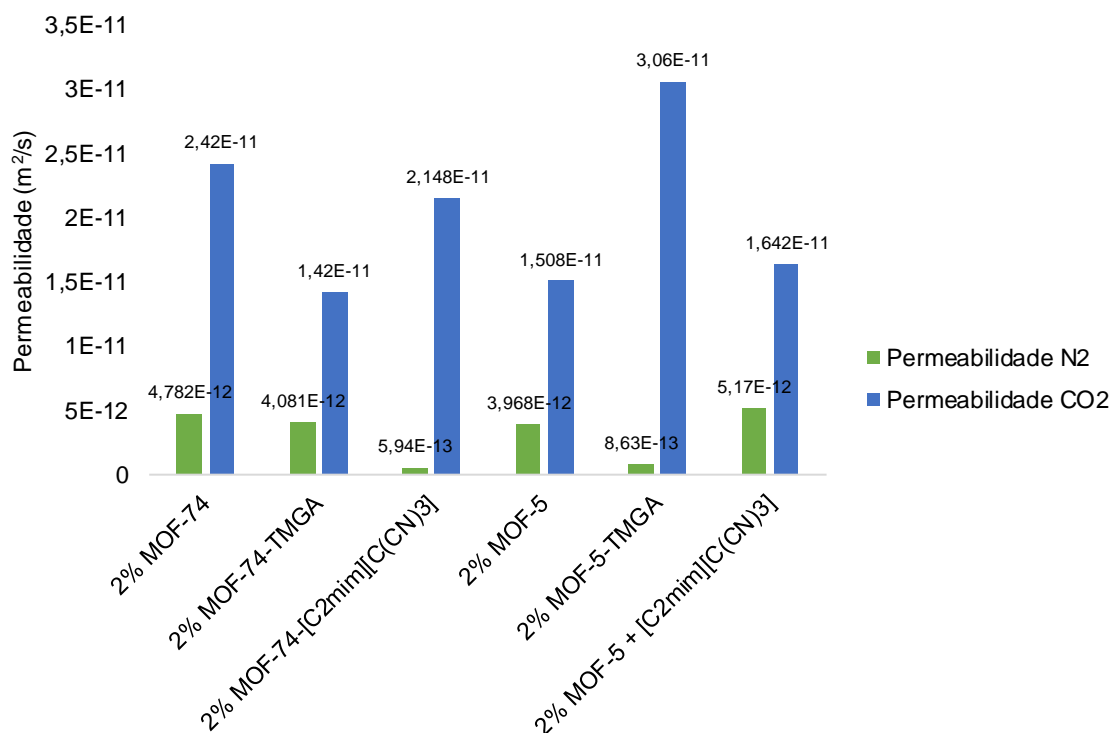
### 3.5. Permeação Gasosa

Os resultados mais importantes e que determinam se as membranas preparadas são, ou não, viáveis para utilizar na separação do CO<sub>2</sub> são os obtidos através dos ensaios de permeação gasosa. De modo a analisar a permeabilidade e seletividade de cada membrana ao CO<sub>2</sub>, foram efetuados ensaios de permeação com os gases presentes em maior quantidade numa mistura gasosa de pós-combustão, ou seja, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. No ensaio a cada membrana foi testado o N<sub>2</sub> em primeiro lugar e, posteriormente, o CO<sub>2</sub>. O tempo do ensaio foi aproximadamente igual para cada membrana, com uma duração de cerca de 24h para o N<sub>2</sub> e cerca de 5 a 6 horas para o CO<sub>2</sub>.

Na **Figura 3.10** e na **Figura 3.11**, são apresentados os resultados obtidos para a permeabilidade das membranas testadas, para os gases já referidos.



**Figura 3.10** - Resultados da permeabilidade das membranas de Matrimid®5218 + %Fe(BTC) para N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, a 30°C.



**Figura 3.11** - Resultados da permeabilidade das membranas de MOF/Matrimid®5218 e LI@MOF/Matrimid®5218 para N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, a 30° C.

Na **Tabela 3.3**, são apresentados os resultados obtidos para a seletividade das membranas testadas, para os gases já referidos.

**Tabela 3.3** - Resultados da seletividade das membranas de Fe(BTC)/Matrimid®5218 e MOF/Matrimid®5218 e LI@MOF/Matrimid®5218 para N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, a 30 °C.

Membrana	$\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$
Matrimid®	25.65
Matrimid®+5% Fe(BTC)	5.82
Matrimid®+10% Fe(BTC)	6.98
Matrimid®+20% Fe(BTC)	6.05
Matrimid®+30% Fe(BTC)	5.97
Matrimid®+2% MOF-74	5.06
Matrimid®+2% MOF-74-TMGA	3.49
Matrimid®+2% MOF-74-[C2mim][C(CN)3]	36.13
Matrimid®+2% MOF-5	3.80
Matrimid®+2% MOF-5-[C2mim][C(CN)3]	3.18
Matrimid®+2% MOF-5-TMGA	35.48

Os valores de permeabilidade e seletividade apresentados para a membrana Matrimid® correspondem aos valores reportados na literatura <sup>62</sup>, uma vez que não foi possível testar a membrana preparada nos ensaios de permeação.

Analisando os resultados obtidos para as MMMs com Fe(BTC), verifica-se que a permeabilidade das membranas ao N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> aumenta com o aumento da percentagem de MOF incorporado, sendo que as membranas são mais permeáveis ao CO<sub>2</sub> que a membrana Matrimid®, à exceção da membrana com 5% Fe(BTC) incorporado ( $5.25 \times 10^{-12}$  m/s). Como era esperado, o valor de permeabilidade ao CO<sub>2</sub> mais alto foi atingido para uma incorporação de 30% Fe(BTC) ( $7.82 \times 10^{-11}$  m/s). No entanto, os valores de permeabilidade para N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, nas membranas com MOF incorporado, não apresentam uma diferença muito significativa, o que se traduz numa seletividade baixa. Em muitos casos, a alta permeabilidade das membranas tem como consequência uma baixa seletividade, o que pode justificar os valores obtidos neste último parâmetro. <sup>15 17</sup> O aumento na permeabilidade, neste caso, pode dever-se, entre outros fatores, à interação eletrostática do CO<sub>2</sub> com os sítios metálicos abertos presentes no Fe(BTC), que conduz a um aumento na capacidade de sorção do gás.<sup>63</sup>

No caso das membranas Matrimid® + 2% MOF e Matrimid® + 2% LI@MOF verifica-se que mesmo uma pequena quantidade de MOF e LI@MOF incorporada se traduz numa melhoria significativa da permeabilidade da membrana, comparativamente à membrana polimérica pura. A adição de líquido iónico às membranas com MOF-5 resultou numa melhoria da permeabilidade, ao contrário do que aconteceu com o MOF-74. Pelos resultados obtidos verifica-se que a membrana Matrimid® + 2% MOF-5-TMGA é a mais permeável ao CO<sub>2</sub>, o que pode ser explicado pelo facto de a interação de uma molécula apolar, como o CO<sub>2</sub>, com a membrana aumentar com o aumento da sua hidrofiliçidade. Assim, os resultados para a membrana Matrimid® + 2% MOF-5-TMGA poderão indicar que o transporte de CO<sub>2</sub> será mais favorecido em membranas hidrofílicas <sup>64</sup>, o que está de acordo com o resultado obtido na secção 3.3 em que se verificou que esta membrana era, de facto, a mais hidrofílica. Além disso, este resultado é também favorecido pela elevada área superficial característica deste MOF, que contribui para uma elevada capacidade de sorção do gás. Por outro lado, a membrana Matrimid®+2% MOF-74-[C<sub>2</sub>mim][C(CN)<sub>3</sub>] apresenta um valor de seletividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ligeiramente superior, o que se traduz numa separação mais eficaz.

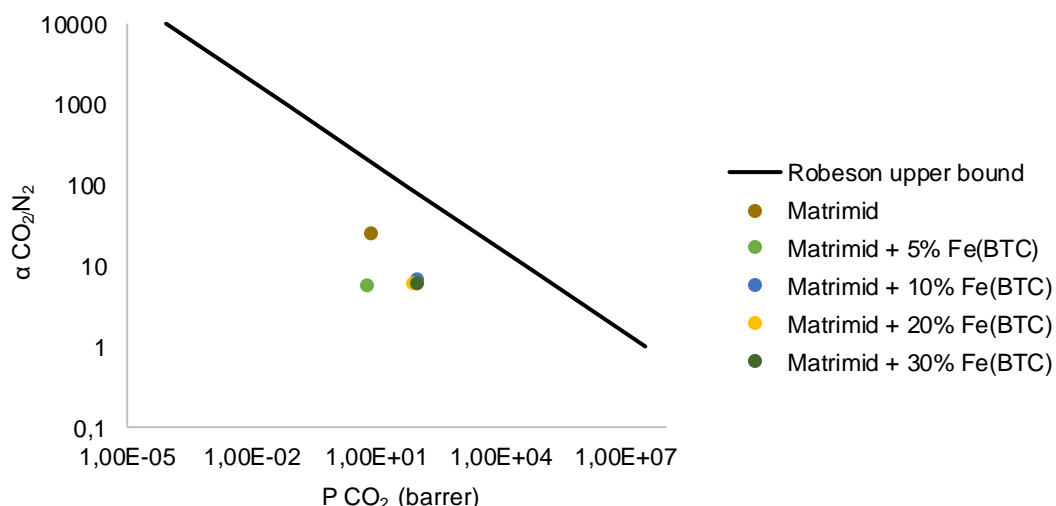
O diâmetro de Lennard Jones das moléculas de N<sub>2</sub> ( $d=3.46$  Å) e CO<sub>2</sub> ( $d=3.94$  Å), apesar da pequena diferença nos valores, pode ter uma importante influência nos resultados obtidos. A permeabilidade ao N<sub>2</sub> é afetada por uma forte contribuição difusional quando comparada ao CO<sub>2</sub>. Por outro lado, a elevada permeabilidade ao CO<sub>2</sub>, comparativamente ao N<sub>2</sub> pode ser justificada pela elevada solubilidade que o CO<sub>2</sub> tem nas membranas.<sup>65</sup> Concluindo, a permeação do CO<sub>2</sub> é mais favorável e mais rápida devido a solubilidade e difusão das moléculas deste gás na membrana.

Geralmente, o aumento da permeabilidade deve-se à alta solubilidade do CO<sub>2</sub> e a uma melhor difusão através das partículas de MOF, uma vez que estas fornecem uma rede extra porosa para as moléculas de gás.<sup>32</sup> Além disso, a permeabilidade também é favorecida pelo aumento do *d-spacing* (espaço entre duas cadeias poliméricas) causado pela incorporação do MOF, uma vez que aumentando a distância entre as cadeias e, conseqüentemente, a fração de volume livre, a mobilidade destas aumenta, facilitando a difusão do gás.<sup>66</sup>

O líquido iônico presente nas membranas também desempenha um papel importante na permeabilidade destas, uma vez que é conhecido que estes compostos apresentam uma elevada afinidade para o CO<sub>2</sub>.

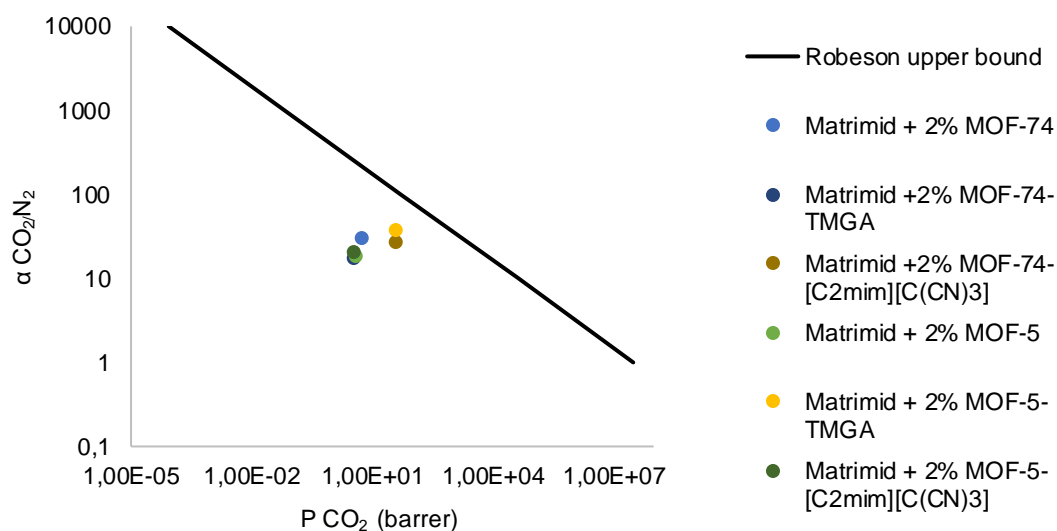
De um modo geral, pode concluir-se que a incorporação de MOF e líquido iônico é benéfica no desempenho das membranas, em particular na sua permeabilidade. No entanto, a seletividade é mais baixa do que para a membrana polimérica, à exceção das membranas Matrimid®+2% MOF-74-[C<sub>2</sub>mim][C(CN)<sub>3</sub>] e Matrimid®+2% MOF-5-TMGA.

Tendo em conta os parâmetros de permeabilidade e seletividade obtidos experimentalmente, foi possível representar os dados com a reta de Robeson, como representado na **Figura 3.12** e na **Figura 3.13**, para as membranas Matrimid® + %Fe(BTC) e Matrimid® + 2% LI@MOF, respetivamente. Esta representação permite verificar se as membranas estudadas apresentam uma melhoria relativamente aos resultados já reportados na literatura e analisar a relação entre permeabilidade e seletividade.



**Figura 3.12** - Gráfico de Robeson upper bound para as membranas Matrimid®5218 + %Fe(BTC).





**Figura 3.13** - Gráfico de Robeson upper bound para as membranas Matrimid®5218 + 2% LI@MOF.

Pelos resultados representados na **Figura 3.12** e na **Figura 3.13** tem-se que todos os pontos se encontram abaixo da reta limite de Robeson, o que significa que nenhuma das membranas testadas apresenta a relação ideal entre a permeabilidade e seletividade para este processo. No entanto verifica-se que, em especial para as membranas Matrimid®5218 + 2% LI@MOF, se conseguiu um aumento na permeabilidade e seletividade, o que pode representar um avanço significativo.



## 4. Conclusão

O trabalho desenvolvido nesta tese teve como objetivo a preparação e caracterização de novas membranas de matriz mista com MOFs e líquidos iônicos incorporados para aplicação em processos de captura de CO<sub>2</sub> proveniente de correntes gasosas de pós-combustão. A preparação das membranas de Matrimid®5218, Matrimid®5218 + MOF e Matrimid®5218 + LI@MOF permitiu averiguar o potencial deste tipo de membranas para a separação de CO<sub>2</sub>.

A incorporação de MOF e líquido iônico na matriz polimérica traduziu-se numa boa dispersão molecular do MOF na membrana, não sendo visível a formação de aglomerados, apesar das deformações visíveis na secção de corte, provocadas pelo corte feito nas membranas.

Relativamente às propriedades mecânicas, verificou-se que a incorporação de Fe(BTC) na matriz se tornou uma desvantagem, uma vez que reduziu significativamente a tensão de rutura e a flexibilidade das membranas, tornando-as menos resistentes e mais quebradiças. No caso das membranas com MOF e líquido iônico incorporado, verificou-se uma diminuição na tensão de rutura mas um aumento na flexibilidade, comparativamente à membrana polimérica. Neste caso, a adição de LI pode revelar-se uma vantagem, uma vez que as membranas se tornam mais flexíveis, logo menos quebradiças.

A determinação da hidrofiliidade/hidrofobicidade das membranas, através da medição dos ângulos de contacto, mostrou que a adição de Fe(BTC) à matriz polimérica torna a membrana hidrofóbica, ao contrário do que aconteceu após a adição de MOF e líquido iônico. No caso das MMMs com líquido iônico incorporado, a hidrofiliidade das membranas deve-se à afinidade dos compostos que as constituem com a água.

Na análise por termogravimetria, concluiu-se que a incorporação de MOF resulta num aumento de perda de massa da membrana com o aumento da temperatura. A temperatura de decomposição obtida para a membrana polimérica foi 480 °C, sendo que a incorporação de MOF diminui este valor e, consequentemente, a estabilidade térmica da membrana. Por outro lado foi possível concluir que a adição do líquido iônico [C<sub>2</sub>mim][C(CN)<sub>3</sub>] à MMM pode representar uma vantagem, uma vez que se verificou um aumento na T<sub>d</sub> e diminuição nas perdas de massa.

Os ensaios de permeação demonstraram que as membranas são mais permeáveis ao CO<sub>2</sub> que ao N<sub>2</sub>. A incorporação de Fe(BTC) aumentou significativamente a permeabilidade da membrana ao CO<sub>2</sub>, sendo que o valor mais elevado correspondeu à membrana com 30% de Fe(BTC) incorporado. Por outro lado, os valores de seletividade diminuíram após a incorporação deste MOF. Relativamente às membranas com LI@MOF incorporado, verificou-se um significativo aumento na permeabilidade ao CO<sub>2</sub>, mesmo para uma pequena quantidade (2%). O maior valor de permeabilidade ao CO<sub>2</sub> correspondeu à membrana Matrimid®5218+2% MOF-5-TMGA, no entanto a membrana mais seletiva foi a Matrimid®5218+2% MOF-74-[C<sub>2</sub>mim][C(CN)<sub>3</sub>].

Os resultados obtidos devem-se, entre outros fatores, às propriedades estruturais dos MOFs e líquidos iônicos em estudo. Assim, a incorporação de MOF e líquido iônico é benéfica, uma vez que as membranas se tornam mais permeáveis e, em alguns casos, mais seletivas na separação CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

Após este estudo, é possível concluir que a incorporação de MOFs e líquidos iônicos na matriz polimérica Matrimid®5218 é benéfica, melhorando a sua performance na separação de gases.

## 5. Trabalho Futuro

O propósito desta tese era estudar o comportamento das membranas Matrimid®5218 com diferentes concentrações de Fe(BTC) e Matrimid®5218 com 2% MOF-5, MOF-74 e os líquidos iônicos TMGA e [C<sub>2</sub>mim][C(CN)<sub>3</sub>]. De seguida apresentam-se algumas sugestões para trabalho futuro, de modo a melhorar o estudo desenvolvido:

1. Testar membranas com maior percentagem de MOF e líquido iónico incorporado, para determinar a influência no desempenho das membranas.
2. Estudar processos de separação utilizando misturas binárias, como por exemplo CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.
3. Realizar ensaios de permeação a temperaturas mais elevadas, para avaliar o efeito da temperatura na permeabilidade da membrana.



## 6. Referências

1. Climate in the Spotlight. at <[http://earthguide.ucsd.edu/virtualmuseum/climatechange1/01\\_1.shtml](http://earthguide.ucsd.edu/virtualmuseum/climatechange1/01_1.shtml)> (Data de acesso: 27-05-2016)
2. US EPA, C. C. D. Global Emissions. at <<https://www3.epa.gov/climatechange/ghgemissions/global.html#three>> (Data de acesso: 27-05-2016)
3. 2010 Carbon Dioxide Output Shows Biggest Jump Ever - The New York Times. at <<http://www.nytimes.com/2011/12/05/science/earth/record-jump-in-emissions-in-2010-study-finds.html>> (Data de acesso: 29-05-2016)
4. NASA: Climate Change and Global Warming. at <<http://climate.nasa.gov/>> (Data de acesso: 29-05-2016)
5. File:Greenhouse gas emissions, analysis by source sector, EU-28, 1990 and 2014. at <[http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/File:Greenhouse\\_gas\\_emissions,\\_analysis\\_by\\_source\\_sector,\\_EU-28,\\_1990\\_and\\_2014\\_\(percentage\\_of\\_total\)\\_new.png](http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/File:Greenhouse_gas_emissions,_analysis_by_source_sector,_EU-28,_1990_and_2014_(percentage_of_total)_new.png)> (Data de acesso: 29-05-2016)
6. Parties, T. *et al.* Paris\_Agreement\_English\_. in 1–16 at <[http://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris/index_en.htm)> (Data de acesso: 30-05-2016)
7. Pera-Titus, M. Porous inorganic membranes for CO<sub>2</sub> capture: Present and prospects. *Chem. Rev.* **114**, 1413–1492 (2014).
8. Benson, S. M. & Orr, F. M. Carbon Dioxide Capture and Storage. *MRS Bull.* **33**, 303–305 (2008).
9. Ramdin, M., De Loos, T. W. & Vlucht, T. J. H. State-of-the-art of CO<sub>2</sub> capture with ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 8149–8177 (2012).
10. Trapping Carbon Dioxide: Carbon Capture Technology - How Carbon Capture Works | HowStuffWorks. at <<http://science.howstuffworks.com/environmental/green-science/carbon-capture1.htm>> (Data de acesso: 31-05-2016)
11. Thambimuthu, K. (Kailai) *et al.* Capture of CO<sub>2</sub>. *IPCC Spec. Rep. Carbon dioxide Capture Storage* 105–178 (2005).
12. CO<sub>2</sub> Capture Project. Three basic methods to separate gases. *CO<sub>2</sub> Capture Project* 1 – 2 (2008). at <[www.co2captureproject.com](http://www.co2captureproject.com)>
13. Shao, R. & Stangeland, A. Amines Used in CO<sub>2</sub> Capture - Health and Environmental Impacts. *Bellona Found.* 1–49 (2009).
14. Choi, S., Drese, J. H. & Jones, C. W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem* **2**, 796–854 (2009).
15. Li, J. R. *et al.* Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Coord. Chem. Rev.* **255**, 1791–1823 (2011).
16. Brunetti, A., Scura, F., Barbieri, G. & Drioli, E. Membrane technologies for CO<sub>2</sub> separation. *J. Memb. Sci.* **359**, 115–125 (2010).
17. Ulbricht, M. Advanced functional polymer membranes. *Polymer (Guildf).* **47**, 2217–2262 (2006).
18. Du, N., Park, H. B., Dal-Cin, M. M. & Guiver, M. D. Advances in high permeability polymeric membrane materials for CO<sub>2</sub> separations. *Energy Environ. Sci.* **5**, 7306–7322 (2011).

19. Powell, C. E. & Qiao, G. G. Polymeric CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases. *J. Memb. Sci.* **279**, 1–49 (2006).
20. Chung, T. S., Jiang, L. Y., Li, Y. & Kulprathipanja, S. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. *Prog. Polym. Sci.* **32**, 483–507 (2007).
21. Tanh Jeazet, H. B., Staudt, C. & Janiak, C. Metal–organic frameworks in mixed-matrix membranes for gas separation. *Dalt. Trans.* **41**, 14003–14027 (2012).
22. Robeson, L. M. The upper bound revisited. *J. Memb. Sci.* **320**, 390–400 (2008).
23. Tanh Jeazet, H. B. *et al.* Metal–organic frameworks in mixed-matrix membranes for gas separation. *Dalt. Trans.* **41**, 14003 (2012).
24. Zornoza, B., Tellez, C., Coronas, J., Gascon, J. & Kapteijn, F. Metal organic framework based mixed matrix membranes: An increasingly important field of research with a large application potential. *Microporous Mesoporous Mater.* **166**, 67–78 (2013).
25. Meek, S. T., Greathouse, J. A. & Allendorf, M. D. Metal-organic frameworks: A rapidly growing class of versatile nanoporous materials. *Adv. Mater.* **23**, 249–267 (2011).
26. Basu, S., Cano-odena, A. & Vankelecom, I. F. J. MOF-containing mixed-matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> binary gas mixture separations. *Sep. Purif. Technol.* **81**, 31–40 (2011).
27. Shindo, R., Kishida, M., Sawa, H., Kidesaki, T. & Sato, S. Gas Permeation and Separation Properties of Polyimide/Zelite Composite Membranes Containing Ionic Liquid. **454**, 7906 (2013).
28. Bae, T., Long, J. R. & Sci, E. E. Supporting Information for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separations with Mixed-Matrix Membranes Containing Mg<sub>2</sub>(dobdc) Nanocrystals. *R. Soc. Chem.* **2**, (2013).
29. Mosleh, Samira; Mozdianfard Mohammadreza; Hemmati Mahmood; Khanbabaei, G. Mixed Matrix Membranes of Pebax1657 Loaded With Iron Benzene-1,3,5-Tricarboxylate for Gas Separation. *Polym. Compos.* (2015).
30. Perez, E. V. Jr, K. J. B., Ferraris, J. P. & Musselman, I. H. Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations. **328**, 165–173 (2009).
31. Tanh Jeazet, Harold B.; Staudt, Claudia; Janiak, C. Metal-organic frameworks in mixed-matrix membranes for gas separation. *Dalt. Trans.* **41**, 1403–1427 (2012).
32. Shahid, S. & Nijmeijer, K. High pressure gas separation performance of mixed-matrix polymer membranes containing mesoporous Fe(BTC). *J. Memb. Sci.* **459**, 33–44 (2014).
33. D.Sandra, Hojniak, P. T. PhD Thesis: Ionic Liquids for Carbon Dioxide Separation on Membranes. (KU Leuven, 2014).
34. Sudhir N. V. K. Aki, Berlyn R. Mellein, Eric M. Saurer, J. F. B. High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Phys. Chem. B* **108**, 20355–20365 (2004).
35. Neves, L. A., Crespo, J. G. & Coelho, I. M. Gas permeation studies in supported ionic liquid membranes. *J. Memb. Sci.* **357**, 160–170 (2010).
36. Li, H. *et al.* Simultaneous enhancement of mechanical properties and CO<sub>2</sub> selectivity of ZIF-8 mixed matrix membranes: Interfacial toughening effect of ionic liquid. *J. Memb. Sci.* **511**, 130–142 (2016).
37. Casado-coterillo, C., López-guerrero, M. M. & Irabien, Á. Synthesis and Characterisation of ETS-10/Acetate-based Ionic Liquid/Chitosan Mixed Matrix Membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Permeation. *Membranes (Basel)*. **4**, 287–301 (2014).



38. Mohshim, D. F., Mukhtar, H. & Man, Z. The effect of incorporating ionic liquid into polyethersulfone-SAPO34 based mixed matrix membrane on CO<sub>2</sub> gas separation performance. *Sep. Purif. Technol.* **135**, 252–258 (2014).
39. Sciortino, L., Alessi, A., Messina, F., Buscarino, G. & Gelardi, F. M. Structure of the FeBTC metal-organic framework: A model based on the local environment study. *J. Phys. Chem. C* **119**, 7826–7830 (2015).
40. Sanchez-Sanchez, M., De Asua, I., Ruano, D. & Diaz, K. Direct Synthesis, Structural Features, and Enhanced Catalytic Activity of the Basolite F300-like Semiamorphous Fe-BTC Framework. *Cryst. Growth Des.* **15**, 4498–4506 (2015).
41. Furukawa, H. *et al.* Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 4369–81 (2014).
42. Bae, Tae-Hyun; Long, R. J. Environmental Science. *Energy Environ. Sci.* **6**, 3565–3569 (2013).
43. Zhao, Z., Ma, X., Kasik, A., Li, Z. & Lin, Y. S. Gas Separation Properties of Metal Organic Framework ( MOF-5 ) Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 1102–1108 (2013).
44. Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M. & Garcia, H. Commercial metal-organic frameworks as heterogeneous catalysts. *Chem. Commun. (Camb)*. **48**, 11275–88 (2012).
45. Yang, Da-Ae; Cho, Hye-Young; Kim, J. CO<sub>2</sub> capture and conversion using Mg-MOF-74 prepared by a sonochemical method. *Energy Environ. Sci.* **5**, 6465–6473 (2012).
46. Remy, T. *et al.* Selective Dynamic CO<sub>2</sub> Separations on Mg-MOF-74 at Low Pressures : A Detailed Comparison with 13X. *J. Phys. Chem.* **117**, 9301–9310 (2013).
47. Saha, D. & Bao, Z. Adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> on MOF-5 , MOF-177 , and Zeolite 5A. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 1820–1826 (2010).
48. Gouveia, A. S. L., Tome, L. C. & Marrucho, I. M. Density, Viscosity, and Refractive Index of Ionic Liquid Mixtures Containing Cyano and Amino Acid-Based Anions. *J. Chem. Eng. Data* **61**, 83–93 (2016).
49. Tetramethylguanidine azide | C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>N<sub>6</sub>- - PubChem. at <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/22500837>> (Data de acesso: 01-09-2016)
50. Chen, B. *et al.* Synthesis and characterization of the interpenetrated MOF-5 †. *J. Mater. Chem.* **20**, 3758–3767 (2010).
51. E. L. Cussler. *Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems*. (Press Syndicate Of the University Of Cambridge, 1997).
52. Robb, W. L. THIN SILICONE MEMBRANES-THEIR PERMEATION PROPERTIES AND SOME APPLICATIONS. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **146**, 119–137 (1968).
53. John Wiley. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. (2000).
54. Sanches, N. Master Thesis: Desenvolvimento de Membranas para Separação de Gases contendo MOFs ( Metal Organic Frameworks ). (UNL-FCT, 2012). at <<http://hdl.handle.net/10362/7729>>
55. Leblanc, J. Rubber–filler interactions and rheological properties in filled compounds. *Prog. Polym. Sci.* **27**, 627–687 (2002).
56. Chung, T., Fen, W. & Liu, Y. Enhanced Matrimid membranes for pervaporation by homogenous blends with polybenzimidazole ( PBI ). **271**, 221–231 (2006).
57. Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M. & Garcia, H. Metal Organic Frameworks as Solid Acid Catalysts for Acetalization of Aldehydes with Methanol. *Adv. Synth. Catal.* **352**, 3022–3030 (2010).

58. Timofeeva, M. N. *et al.* Applied Catalysis A : General Effects of linker substitution on catalytic properties of porous zirconium terephthalate UiO-66 in acetalization of benzaldehyde with methanol. *Applied Catal. A, Gen.* **471**, 91–97 (2014).
59. Ding, N. *et al.* Partitioning MOF-5 into Confined and Hydrophobic Compartments for Carbon Capture under Humid Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 10100–10103 (2016).
60. Błaszczuk, R. Tetramethylguanidinium azide (TMGA) - A versatile azidation agent. *Synlett* **2**, 299–300 (2008).
61. Vataščin, E. & Dohnal, V. Thermophysical properties of aqueous solutions of the 1-ethyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide ionic liquid. *J. Chem. Thermodyn.* **89**, 169–176 (2015).
62. Chung, T. S., Chan, S. S., Wang, R., Lu, Z. & He, C. Characterization of permeability and sorption in Matrimid/C<sub>60</sub> mixed matrix membranes. *J. Memb. Sci.* **211**, 91–99 (2003).
63. Yang, Q. & Zhong, C. Molecular Simulation of Carbon Dioxide / Methane / Hydrogen Mixture Adsorption in Metal - Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. B* **110**, 17776–17783 (2006).
64. Rodrigues, C. Master Thesis: Preparação de novas membranas com MOF's e líquidos iônicos para aplicação em processos de captura de CO<sub>2</sub>. (UNL-FCT, 2013). at <<http://hdl.handle.net/10362/11360>>
65. Andrade, H. P. Master Thesis: Preparação de novas membranas com MOF's para aplicação em processos de captura de CO<sub>2</sub>. (UNL-FCT, 2013). at <<http://hdl.handle.net/10362/9908>>
66. Basu, S., Cano-odena, A. & Vankelecom, I. F. J. Asymmetric Matrimid®/[Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>] mixed-matrix membranes for gas separations. *J. Memb. Sci.* **362**, 478–487 (2010).
67. Metz, B. & O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. M. *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* (2005).
68. Fig. 1. Representation of the structure of Fe(BTC) (Fe: light blue; O:... - Scientific Figure on ResearchGate. at <[https://www.researchgate.net/figure/260440817\\_fig1\\_Fig-1-Representation-of-the-structure-of-FeBTC-Fe-light-blue-O-red-C-gray](https://www.researchgate.net/figure/260440817_fig1_Fig-1-Representation-of-the-structure-of-FeBTC-Fe-light-blue-O-red-C-gray)> (Data de acesso: 02-09-2016)
69. An Inside Look at a MOF in Action | Berkeley Lab. at <<http://newscenter.lbl.gov/2013/11/22/an-inside-look-at-a-mof-in-action/>> (Data de acesso: 02-09-2016)
70. Single crystal X-ray structure of MOF-5 (a), IRMOF-6 (b), and IRMOF-8... - Scientific Figure on ResearchGate. at <[https://www.researchgate.net/figure/283244520\\_fig5\\_Single-crystal-X-ray-structure-of-MOF-5-a-IRMOF-6-b-and-IRMOF-8-c-on-each-of-the](https://www.researchgate.net/figure/283244520_fig5_Single-crystal-X-ray-structure-of-MOF-5-a-IRMOF-6-b-and-IRMOF-8-c-on-each-of-the)> (Data de acesso: 02-09-2016)

---

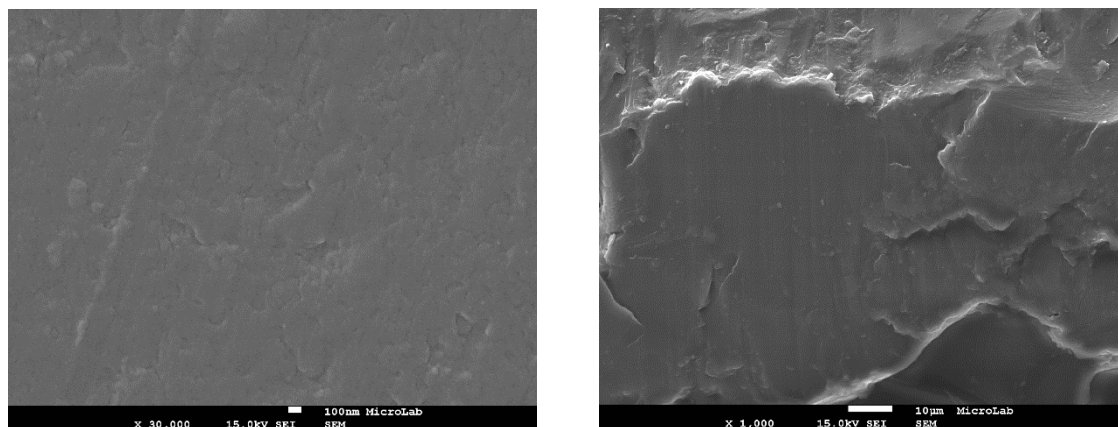
# Anexos

---



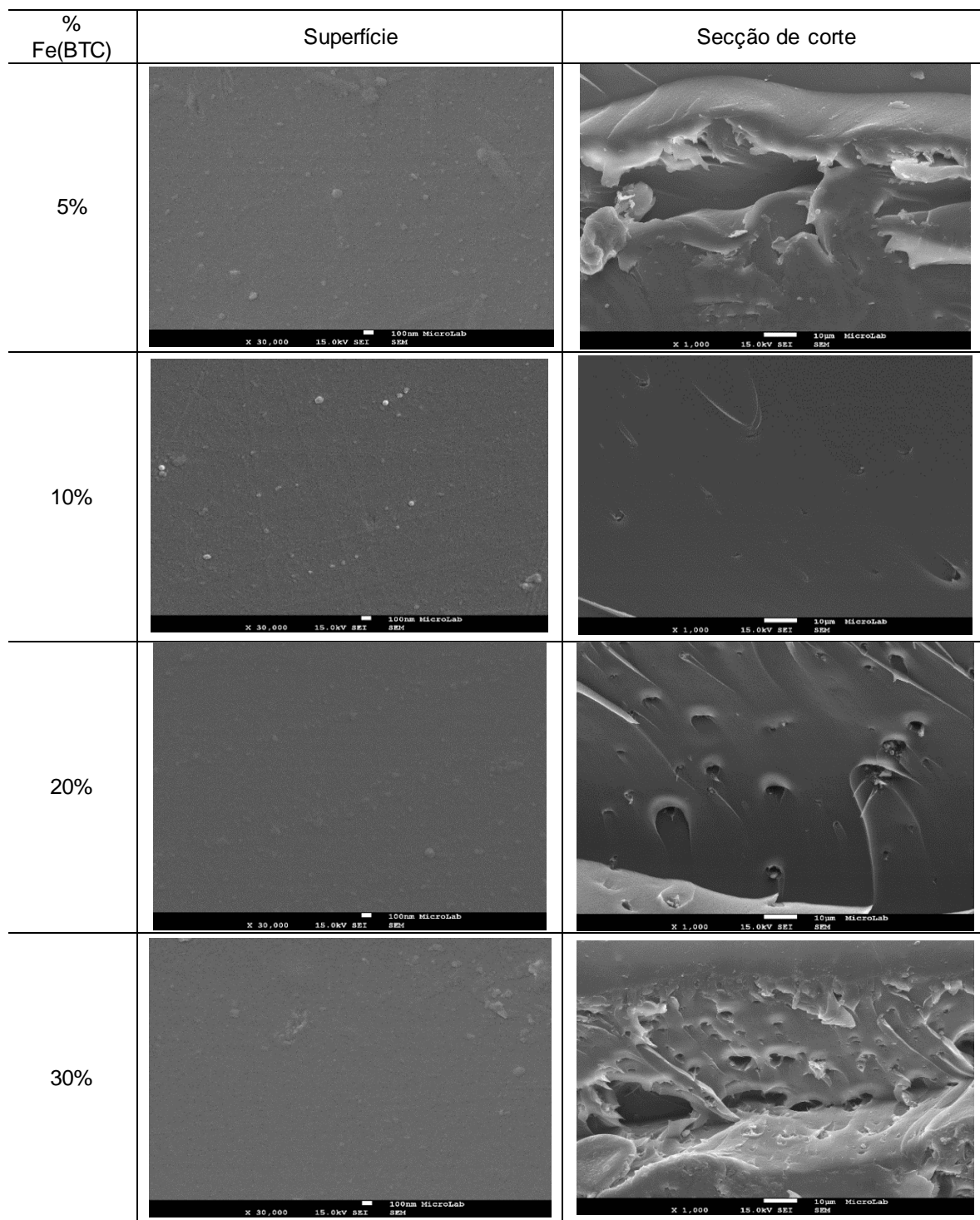
## Anexo I – SEM

Na **secção 3.1** encontram-se representadas as imagens SEM de superfície e secção de corte, das membranas preparadas, para uma ampliação de x10.000 e x500, respetivamente. Na **Figura 7.1** estão representadas as imagens SEM de superfície e secção de corte da membrana Matrimid®5218 com ampliação x30.000 e x1.000, respetivamente.



**Figura 7.1** - Imagens SEM da superfície e do respetivo corte da membrana de Matrimid®5218, para uma ampliação de x30.000 e x1.000, respetivamente.

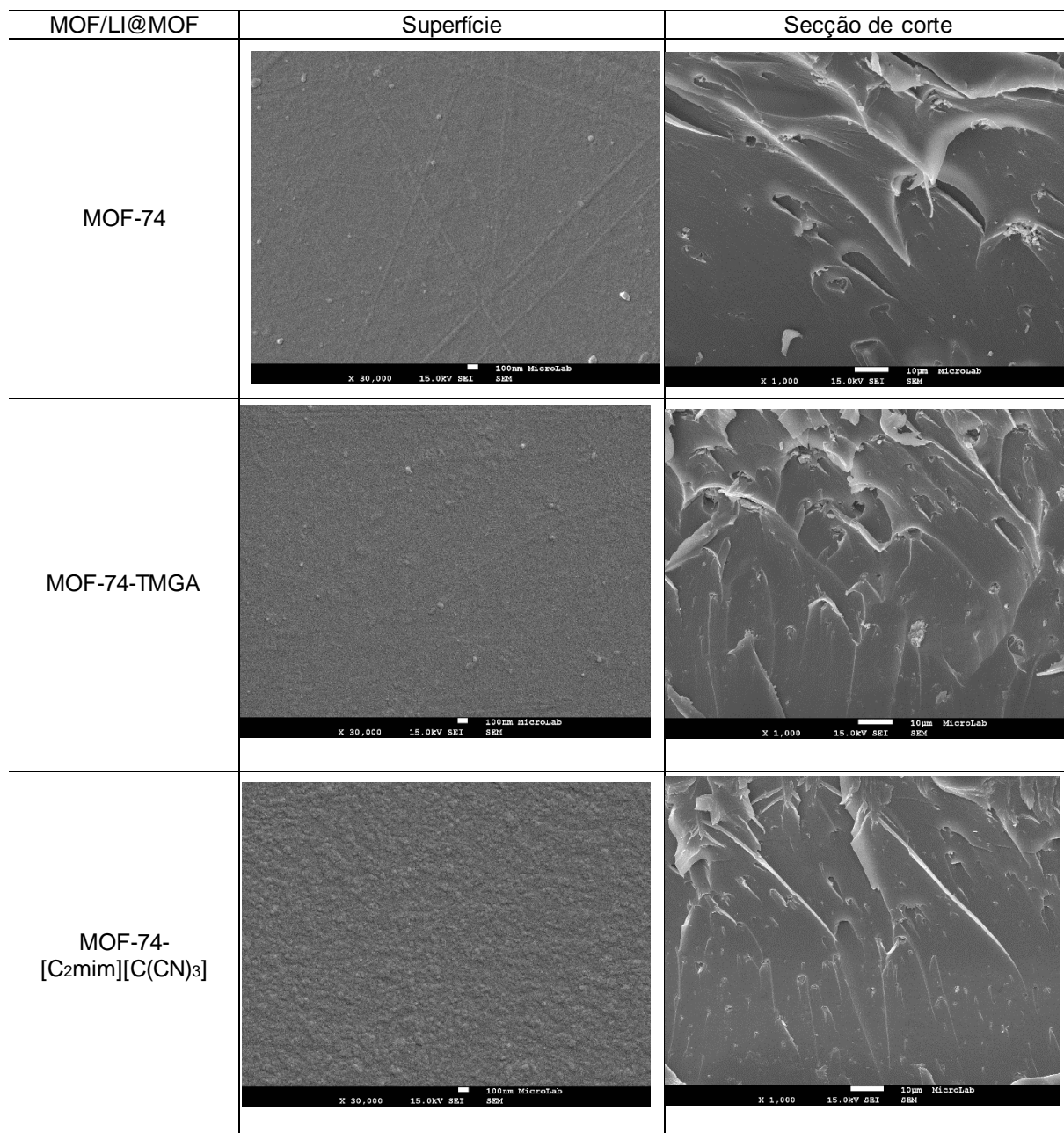
Na **Figura 7.2** estão representadas as imagens SEM de superfície e secção de corte das membranas Matrimid®5218+%Fe-BTC com ampliação  $\times 30.000$  e  $\times 1.000$ , respetivamente.



**Figura 7.2** - Imagens SEM da superfície e do respetivo corte das membranas com 5%, 10%, 20% e 30% de Fe(BTC)/Matrimid®5218, para uma ampliação de  $\times 30.000$  e  $\times 1.000$ , respetivamente.

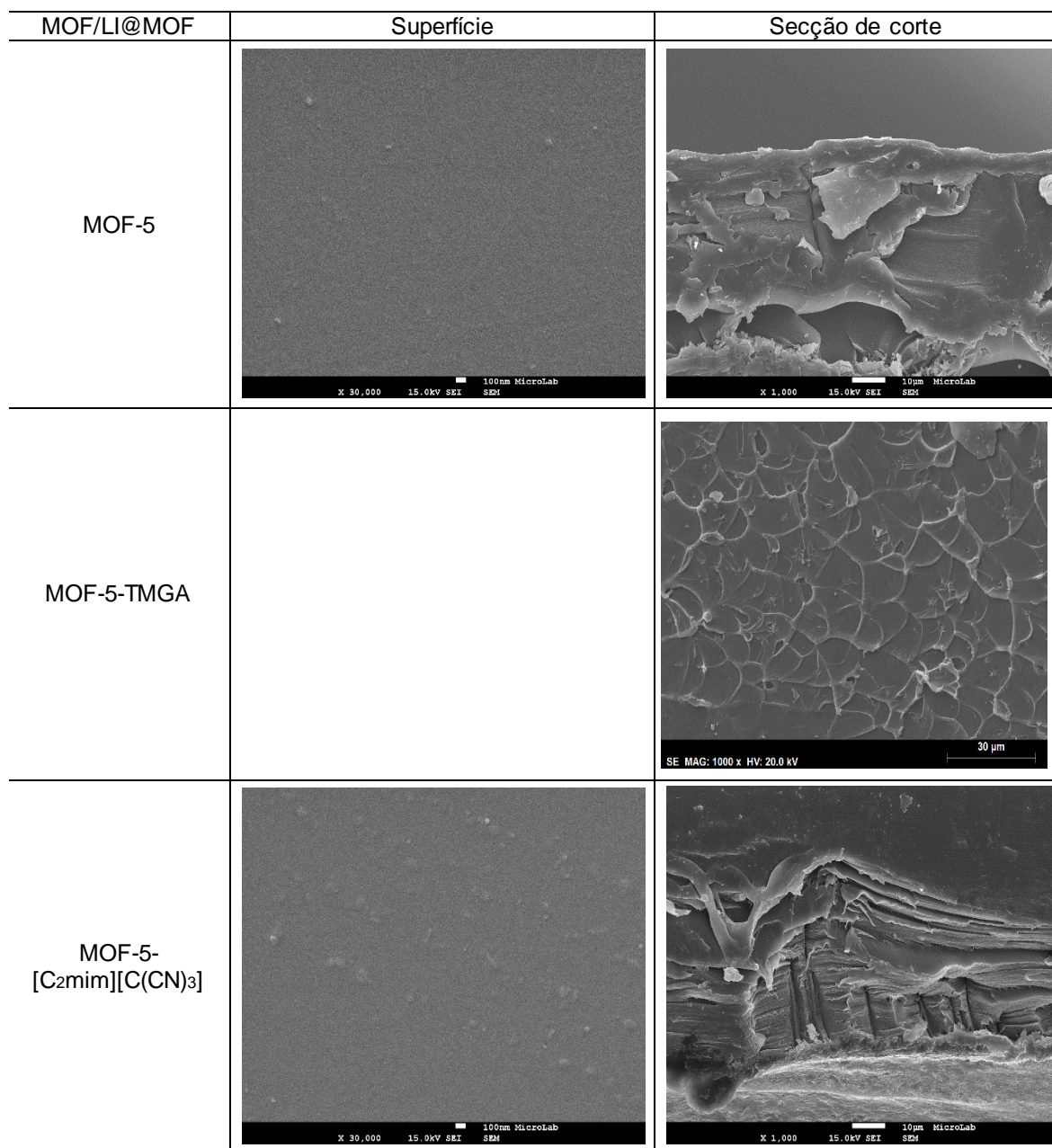


Na **Figura 7.3** estão representadas as imagens SEM de superfície e secção de corte das membranas Matrimid®5218+2% MOF-74 e Matrimid®5218+2% MOF-74-LI, com ampliação  $\times 30.000$  e  $\times 1.000$ .



**Figura 7.3** - Imagens SEM da superfície e do respetivo corte das membranas de Matrimid®5218+2% MOF-74 e Matrimid®5218+2% MOF-74-LI, para uma ampliação de  $\times 30.000$  e  $\times 1.000$ .

Na **Figura 7.4** estão representadas as imagens SEM de superfície e secção de corte das membranas Matrimid®5218+2% MOF-5 e Matrimid®5218+2% MOF-5-LI, com ampliação  $\times 30.000$  e  $\times 1.000$ .

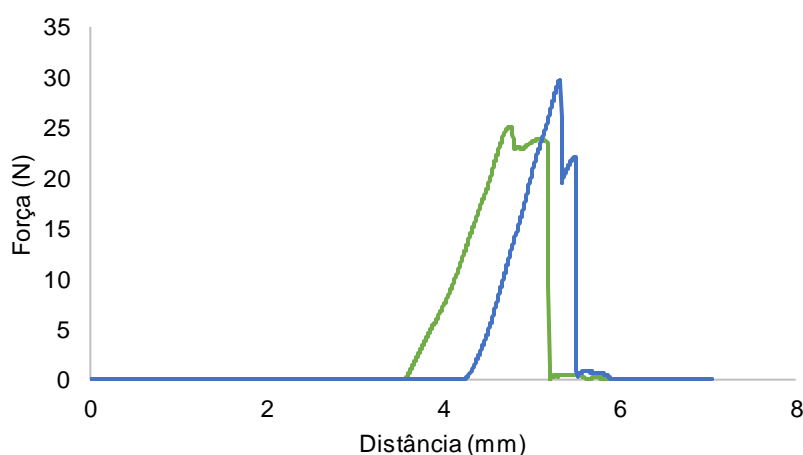


**Figura 7.4** - Imagens SEM da superfície e do respetivo corte das membranas de Matrimid®5218+2% MOF-5 e Matrimid®5218+2% MOF-5-LI, para uma ampliação de  $\times 30.000$  e  $\times 1.000$ .



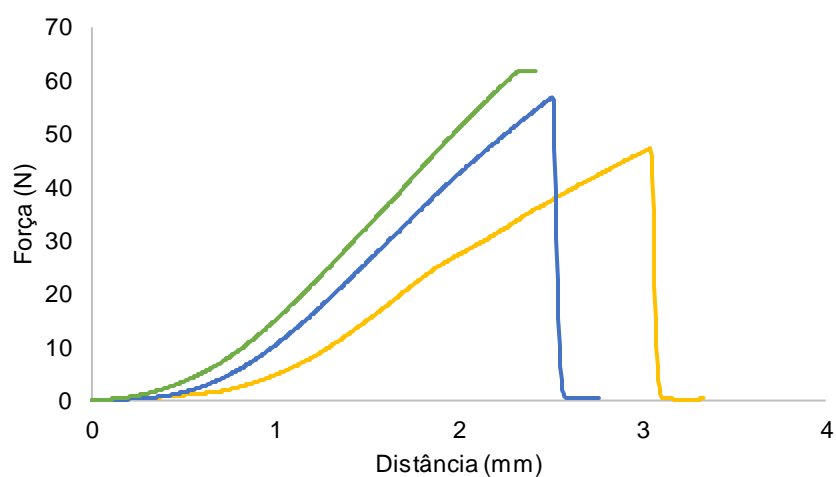
## Anexo II – Propriedades Mecânicas

Os resultados obtidos nos testes de perfuração das membranas Matrimid®5218+30% Fe(BTC), Matrimid®5218+2% MOF-5-[C<sub>2</sub>mim][C(CN)<sub>3</sub>] e Matrimid®5218+2% MOF-74-TMGA encontram-se representados, na **Figura 7.5** e **Figura 7.6 a) e b)**, em forma de gráfico da Força (N) em função da distância percorrida pela sonda (mm).

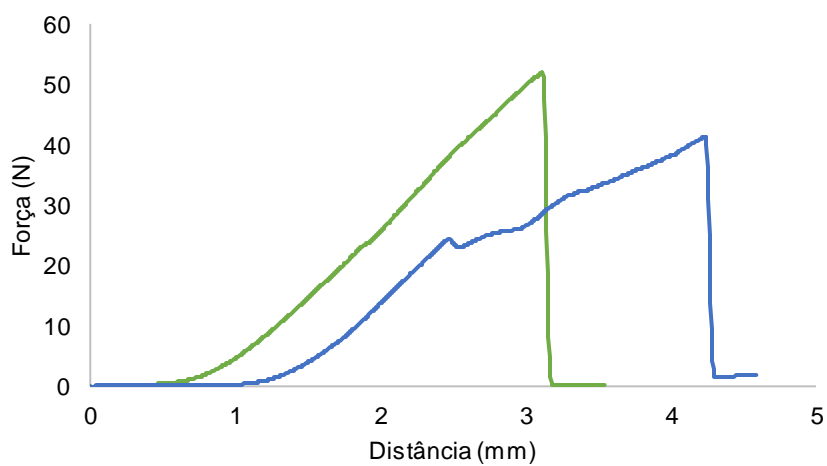


**Figura 7.5** - Representação gráfica dos valores obtidos nos ensaios de perfuração para a membrana Matrimid®5218 + 30% Fe(BTC).

a)



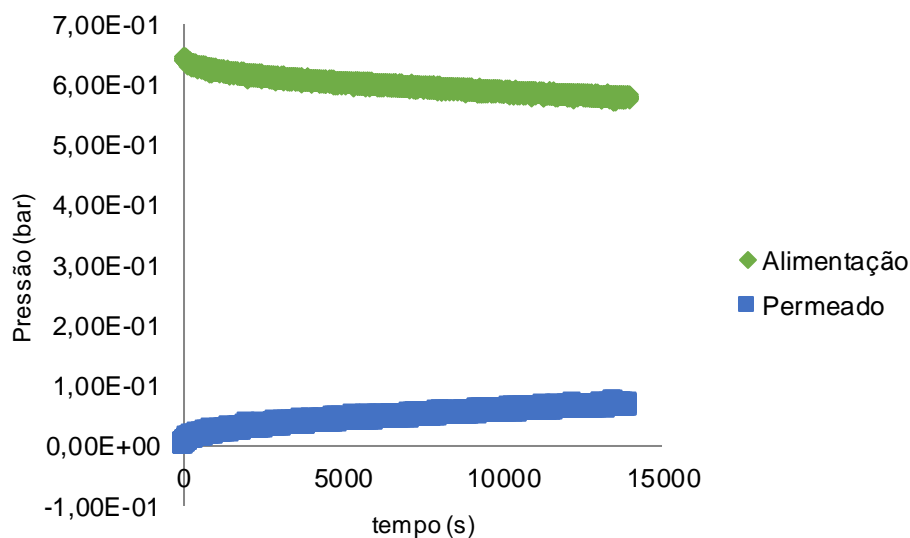
b)



**Figura 7.6** - Representação gráfica dos valores obtidos nos ensaios de perfuração: a) Matrimid®5218 + 2% MOF-5-[C<sub>2</sub>mim][C(CN)<sub>3</sub>]; b) Matrimid®5218 + 2% MOF-74-TMGA.

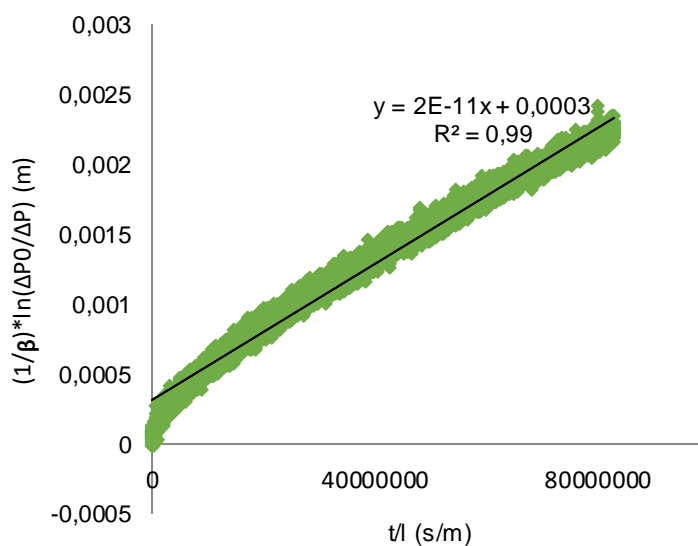
### Anexo III – Permeação gasosa

Na **Figura 7.7** está representada a pressão (bar) em função do tempo (s) ao longo do ensaio de permeação da membrana Matrimid®5218 + 2% MOF-74.



**Figura 7.7** - Evolução da pressão entre os compartimentos de alimentação e permeado, ao longo do tempo, da membrana de Matrimid®5218 com 2% MOF-74, para CO<sub>2</sub>.

Na **Figura 7.8** está representada a **Equação 4**, em que o declive corresponde à permeabilidade do CO<sub>2</sub>, através da membrana Matrimid®5218 + 2% MOF-74.



**Figura 7.8** - Permeabilidade da membrana Matrimid®5218 + 2% MOF-74 para o CO<sub>2</sub>.

A reta de Robeson foi determinada com base em valores reportados na literatura e foi determinada tendo em conta a **Equação 7**, onde k e n são parâmetros determinados experimentalmente, também presentes na literatura. <sup>22</sup> A **Tabela 7.1** apresenta os valores teóricos para determinar a reta de Robeson.

$$P_i = k \times a^n \quad (\text{Eq. 7})$$

**Tabela 7.1** - Valores teóricos para a determinação da reta de Robeson.

<b>P<sub>i</sub> (barrers)</b>	<b>α (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)</b>	<b>α (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)<sup>n</sup></b>	<b>k (barrers)</b>	<b>n</b>
30967000	1	1	30967000	-2.888
40077.36	10	1.29E-3		
51.87	100	1.67E-6		
0.07	1000	2.17E-9		
8.69E-05	10000	2.81E-12		